BAND 133 OKTOBER 1953 HEFT 1

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik
und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft
zur Zeit vereinigt mit den
KOLLOID-BEIHEFTEN
Herausgegeben von
LOTHAR HOCK
MARBURG UND GIESSEN
F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN
Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

INHALT

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin
Lautsch, W., R. Schütze und W. Broser, Zur Kenntnis des Aufbaues von Copolymeren aus N-Carbonsäureanhydriden von Aminosäuregemischen (mit 4 Abb.) . . . 1

From the Department of General Chemistry Indian Institute of Science, Bangalore, South India
Ramakrishna, V., Dipole Moments of Derivatives of Glucose, Galactose and Lactose [Part II. Dioxane as solvent] 4

Aus den Farbenfabriken Bayer A. G., Leverkusen
Hoyer, H., Ultrarotspektroskopische Untersuchung über Wasserstoffbrücken in Naphtholas und verwandten Verbindungen (mit 9 Abb.) 7

Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Osaka und dem Siomi-Forschungsinstitut für Chemie und Physik, Osaka (Japan)
Saito, S., Die wechselseitige Wirkung zwischen synthetischen Polymeren und Detergentien (mit 11 Abb.) 12

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz
Kahovec, L., G. Porod und H. Ruck, Röntgenkleinwinkeluntersuchungen an dichtgepackten kolloiden Systemen (mit 14 Abb.) 16

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem
Ueberreiter, K. und E. Otto-Laupenmühlen, Spezifische Wärme, spezifisches Volumen, Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit von Hochpolymeren [Teil III: Mit Divinylbenzol vernetzte Polystyrole] (mit 6 Abb.) 26

From the Chemical Laboratory, University of Allahabad, India
Varma, K. K. and S. Ghosh, Liesegang Rings of Silver Chromate [Part I] (with 1 illustration) 32

From the Chemical Laboratory, University of Allahabad, India
Varma, K. K. and S. Ghosh, Liesegang Rings of Silver Chromate [Part II] (with 3 illustrations) 34

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität von Allahabad, Allahabad, Indien
Singh, S. und S. Prakash, Der Einfluß von Neutralsalzen auf die Leitfähigkeit des Quecksilber (II) sulfosalizylsäuresols (mit 1 Abb.) 38

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Szeged, Ungarn
Gombay, L., Über Thermokraftvariationen bei Gelatine-Farbstoffphosphoren (mit 5 Abb.) 40

Aus dem Physikalischen Institut der Universität von British Columbia, Vancouver, Canada
Theimer, O., Über die Kinetik von Zermahlungsvorgängen II. (mit 2 Abb.) . . . 44

Wissenschaftliche Kurzberichte

From the Government Chemical Industrial Research Institute (Tokyo Kogyo Shikenjo), Hatagaya, Tokyo, Japan
Suzuki, S., Über die durch Elektronenbestrahlung verursachte Oberflächenzustandsänderung des Hydrargillitkristalls 50

Berichtigung

Porod, G. (Graz), Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen III. [I. Teil, Kolloid-Z. 124, 83 (1951)] [II. Teil, Kolloid-Z. 125, 51 (1952)] . . . 51

Bücherbesprechungen 51

Referate 52

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Uberarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von den Zeitschriften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus anzufertigen.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt Nr. 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 133 Oktober 1953 Heft 1

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

Zur Kenntnis des Aufbaues von Copolymeren aus N-Carbonsäureanhydriden von Aminosäuregemischen*)

Von W. Lautsch, R. Schütze und W. Broser

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Juli 1953)

In unseren bisherigen Arbeiten über Fermentmodelle (1) wurde u. a. auch über Modellsubstanzen berichtet, die aus Polypeptiden mit nur einer Aminosäure als Einheit aufgebaut sind. Kürzlich wurden auch wasserlösliche Oxydase- und Cytochrom-Modelle auf der Basis von Glutaminsäure hergestellt und auf ihre katalytischen Eigenschaften hin untersucht, Arbeiten, über die demnächst an dieser Stelle berichtet wird. Interessanter sollten solche Fermentmodelle sein, die aus mehreren Aminosäuren aufgebaut sind, insbesondere solche, in welchen saure und basische Aminosäuren die Peptidkette formen. Dies erscheint besonders interessant angesichts der Tatsache, daß das Wirkungsoptimum von Enzymen im allgemeinen in der Nähe des isoelektrischen Punktes liegt. Für die Synthese solcher Fermentmodelle ist die Kenntnis des Aufbaues von Polypeptiden, wie sie durch gemeinsame Polykondensation von N-Carbonsäureanhydriden der in Frage stehenden Animosäuren in wechselndem Molverhältnis erhalten werden, bedeutungsvoll. Über die Struktur solcher Copolymeren ist wenig bekannt. Wir versuchten, mit Hilfe der optischen Drehung Einblick zu gewinnen.

Wir untersuchten die Polykondensation folgender N-Carbonsäureanhydrid-Gemische in Pyridin:

1. L-Glutaminsäure-γ-benzylester + DL-Phenylalanin
2. L-Glutaminsäure-γ-benzylester + D-Phenylalanin (2).

Die Polykondensation von L- bzw. D-Phenylalanin-N-Carbonsäureanhydrid allein läßt sich wegen der Unlöslichkeit ihrer Polymerisate in Pyridin nicht untersuchen. Das Gleiche gilt für das Misch-Polymerisat L-Glutaminsäure-γ-benzylester – L-Phenylalanin.

Die Polykondensation wurde mit wechselnden Molverhältnissen (L-Glutaminsäure: DL-Phenylalanin- bzw. D-Phenylalanin-N-Carbonsäureanhydrid wie 1:0 bis 1:4) bei Temperaturen 40° C (Höppler-Thermostat) in Polarisationsküvetten (2dm) im Na-Licht untersucht, und zwar unter laufender Ablesung der Drehung bis zum konstanten Endwert.

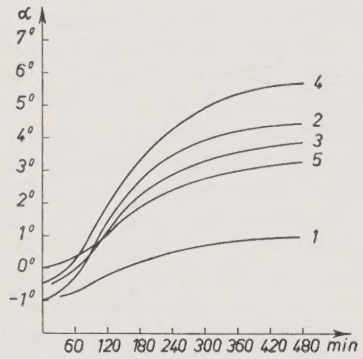


Abb. 1. Zeitliche Änderung der Drehung bei der Polykondensation der N-Carbonsäureanhydride von L-Glutaminsäure + DL-Phenylalanin im Molverhältnis 1:0 (Kurve 1), 1:0,5 (Kurve 2), 1:1 (Kurve 3), 1:2 (Kurve 4) und 1:4 (Kurve 5)

Die Kurven der Abb. 1 lassen sich unter Berücksichtigung einer Induktionsperiode nach Zeitgesetzen 1. Ordnung auswerten (Abb. 2). Unsere Ergebnisse gleichen also denen von S. G. Waley und J. Watson (3), die weiter zeigen konnten, daß sich die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten bereits bei Verwendung des N-Carbonsäureanhydrids von nur einer Aminosäure in komplizierter Weise aus den Reaktionsgeschwindigkeiten der dem Bruttovorgang zugrunde liegenden Teilreaktionen zusammensetzen. Bei Verwendung der N-Carbonsäureanhydride von zwei Aminosäuren werden die Verhältnisse so verwickelt,

*) 9. Mitt. über Fermentmodelle von Lautsch, W. und Mitarbeiter; Teil der Dissertation R. Schütze (F. U. Berlin 1953).

daß von einer exakten Auswertung abgesehen werden soll. Immerhin läßt sich aus den aus Abb. 2 entnommenen und in Tabelle 1 zusammengestellten k-Werten, die ja ein Maß für die Abnahme des N-Carbonsäureanhydrids und die Zunahme der Aminosäurereste im Polymeren der hier allein optisch aktiven Glutaminsäurekomponente darstellen, entnehmen, daß bei Zusatz bis zur gleichen Menge der anderen Komponente k leicht erhöht ist, jedoch bei größerer Menge der anderen Komponenten abfällt. Dies könnte man etwa so deuten, daß im ersteren Falle das N-Carbonsäureanhydrid der Glutaminsäure zusätzliche Reaktionsmöglichkeiten findet, während bei größerem Überschuß von Phenylalanin das N-Carbonsäureanhydrid der L-Glutaminsäure überwiegend nur noch mit Phenylalanin-Enden der wachsenden Kette reagieren kann und daß diese Reaktion langsam verläuft.

Ein Vergleich der einander entsprechenden Kurven 4 (Abb. 1) und 8 (Abb. 3) zeigt, daß sie sich dadurch voneinander

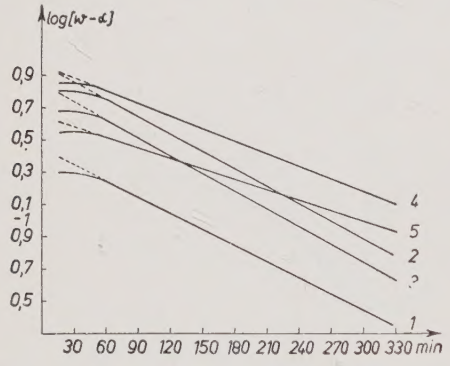


Abb. 2. Zur Kinetik der Polykondensation der N-Carbonsäureanhydride von L-Glutaminsäure + DL-Phenylalanin

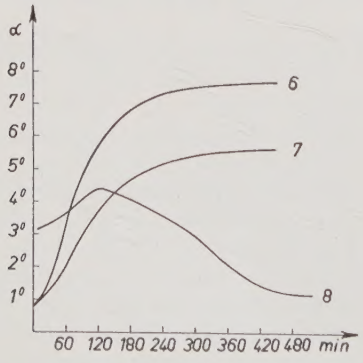


Abb. 3. Zeitliche Änderung der Drehung bei der Polykondensation der N-Carbonsäureanhydride von L-Glutaminsäure + D-Phenylalanin im Molverhältnis 1 : 0,5 (Kurve 6), 1 : 1 (Kurve 7), 1 : 2 (Kurve 8)

unterscheiden, daß Kurve 8 durch ein Maximum läuft, einem Zeitgesetz 1. Ordnung also nicht entspricht. Dies deutet darauf hin, daß mehrere Reaktionen mit verschiedener Geschwindigkeit gleichzeitig nebeneinander ablaufen und daß sich deren Anteil im Laufe der Reaktion ändert.

Um diese Beobachtungen näher zu untersuchen und sie zu deuten, wurden die Enddrehungen α bei wechselndem Molverhältnis bestimmt. Aus diesen läßt sich für den Fall, daß racemisches Phenylalanin Verwendung gefunden hat (die Beiträge der D- und L-Phenylalaninreste sich also aufheben), die grundmolekulare Drehung*) des Glutaminsäure-Restes

$$[M]_1 = \frac{\alpha_1 \cdot 10}{c_{L\text{-}Gl} \cdot d} \qquad [1]$$

(α_1 = abgelesene Enddrehung, $c_{L\text{-}Gl}$ = Grundmolarität des L-Glutaminsäure-Restes, d = Schichtdicke der Küvette in dm).

berechnen.

Findet statt des racemischen das D-Phenylalanin Verwendung, so tritt an die Stelle von Gleichung [1], da hier auch die Phenylalanin-Reste ihren Beitrag zur Drehung liefern, der Ausdruck

$$\alpha_2 = [[M]_1 c_{L\text{-}Gl} + [M]_2 c_{D\text{-}Ph}] \cdot \frac{d}{10}$$

$$= \alpha_1 + [M]_2 c_{D\text{-}Ph} \cdot \frac{d}{10} \qquad [2]$$

(α_2 = abgelesene Enddrehung, $c_{D\text{-}Ph}$ = Grundmolarität des D-Phenylalaninrestes).

Daraus folgt sofort für die auf die D-Phenylalanin-Reste bezogene grundmolekulare Drehung

$$[M]_2 = \frac{(\alpha_2 - \alpha_1) \cdot 10}{c_{D\text{-}Ph} \cdot d} \qquad [3]$$

Bei der Ableitung von Gleichung [3] ist stillschweigend vorausgesetzt, daß $[M]_1$ für die beiden Antipoden der den Glutaminsäure-Rest flankierenden Phenylalanin-Reste identisch ist.

In Abb. 4 sind die grundmolekularen Drehungen $[M]_1$ und $[M]_2$ der L-Glutaminsäure- bzw. D-Phenylalanin-Reste in Abhängigkeit von ihrem Molverhältnis angegeben. Man erkennt, daß sowohl $[M]_1$ als auch $[M]_2$ mit steigender Verdünnung durch die Phenylalanin- bzw. Glutaminsäure-Reste ansteigt. Dies deutet darauf hin, daß die Drehung der Glutaminsäure-Reste durch benachbarte Phenylalanin-

*) Die Angaben beziehen sich wie üblich auf die Anzahl Mole pro cm³ bei einer Schichtdicke von 1 mm.

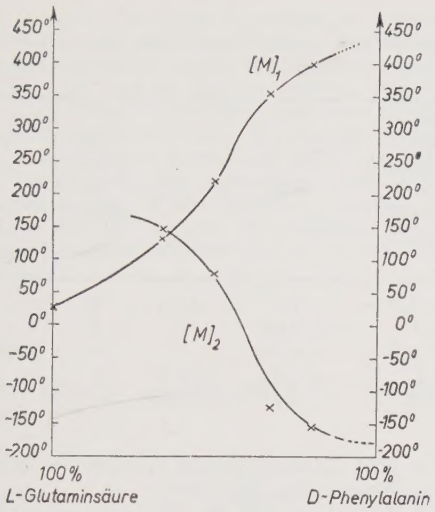


Abb. 4. Abhängigkeit der grundmolekularen Drehungen $[M]_1$ der Glutaminsäure-Reste und $[M]_2$ der Phenylalanin-Reste von den Kondensationsverhältnissen

Reste bzw. daß die Drehung der Phenylalanin-Reste durch benachbarte Glutaminsäure-Reste stark erhöht wird (4). Der bei $-175°$ liegende Schnittpunkt der extrapolierten $[M]_2$-Kurve mit der Phenylalanin-Ordinate stellt die grundmolekulare Drehung des reinen Poly-D-Phenylalanins dar, welche direkt nicht bestimmbar ist, da Poly-D-Phenylalanin (wie auch sein Antipode) pyridinunlöslich ist.

In den folgenden Tabellen 1 und 2 sind die erhaltenen Meßwerte noch einmal übersichtlich zusammengestellt.

Diskussion der Ergebnisse:

1. Die Tatsache, daß die bei der Copolymerisation beobachteten grundmolekularen Enddrehungen $[M]_1$ und $[M]_2$ vom Kondensationsverhältnis abhängig sind, deutet auf die Bildung von wirklichen Copolymeren hin, bei denen sich also beide Komponenten in ein und demselben Makromolekül befinden. Eine getrennt nebeneinander laufende Kondensation der einzelnen Komponenten, bei der also zwei verschiedene, jeweils nur eine Komponente enthaltende Makromolekülarten entstehen würden, scheidet aus. Dies wurde im übrigen dadurch erhärtet, daß das Copolymerisat der L-Glutaminsäure und des DL-Phenylalanins eine Enddrehung von $\alpha = 4{,}02°$ zeigt, während die Mischung aus den Polymerisaten unter vergleichbaren Bedingungen nur eine Drehung von $\alpha = 0{,}5°$ liefert.

2. Überwiegt der eine Reaktionspartner bei der Polykondensation, wie dies z. B. der Fall ist bei der Copolymerisation der L-Glutaminsäure zu D-Phenylalanin = 1:2 (vgl. Abb. 3, Kurve 8), so deutet der Verlauf der optischen Drehung in Abhängigkeit von der Zeit darauf hin, daß in der ersten Phase der Reaktion ein Copolymerisat aufgebaut wird, in welchem die Glutaminsäure annähernd regelmäßig (Vergleich der Kurve 8 mit den Kurven 6 und 7 in Abb. 3) von Phenylalanin-Resten benachbart ist. Infolge dieses Verlaufes der Polymerisation kommt es zu einer Verarmung des N-Carbonsäureanhydrides der Glutaminsäure, so daß in der Folge nunmehr Einheiten im Copolymerisat aufgebaut werden, in welchem vorwiegend D-Phenylalanin-Reste aufeinanderfolgen. Da aber eine einzelne Makromolekülkette während der gesamten Reaktionsdauer aufgebaut wird, enthält eine herausgegriffene Kette in dem zuerst gebildeten Teil abwechselnd Phenylalanin-Reste neben Glutaminsäure-Resten, während sie in dem gegen Ende der Reaktion gebildeten Teil fast ausschließlich Phenylalanin-Reste enthält. Der Aufbau dieser Polymeren ähnelt also dem der graft-Polymeren.

Tabelle 1

Copolymerisation der N-Carbonsäureanhydride von L-Glutaminsäure + DL-Phenylalanin im wechselnden Molverhältnis

N-Carbonsäureanhydride von L-Glutaminsäure-γ-benzylester Einwaage g	DL-Phenylalanin g	V Pyridin ml	$c_{L\text{-}Gl}$ mol/l	$c_{DL\text{-}Ph}$ mol/l	~ Molverhältnis Glutaminsäure: Phenylalanin	α_1 Ende	$[M]_{1\,L\text{-}Gl}$	k. 10^{+3}	vgl. Kurven Nr. Abb. 1 und 2
0,6	—	15	0,182	—	1:0	+0,96	+ 26	3,27	1
0,6	0,22	15	0,182	0,1	1:0,5	+4,75	+130,5	3,60	2
0,3	0,22	15	0,091	0,1	1:1	+4,02	+220,5	3,53	3
0,3	0,44	15	0,091	0,2	1:2	+6,5	+357	2,46	4
0,15	0,44	15	0,0455	0,2	1:4	+3,68	+404,5	2,0	5

Tabelle 2

Copolymerisation der N-Carbonsäureanhydride von L-Glutaminsäure + D-Phenylalanin im wechselnden Molverhältnis

N-Carbonsäure-anhydride von L-Glutamin-säure-γ-benzylester Einwaage g	D-Phe-nyl-alanin g	V Pyridin ml	$c_{L\text{-}Gl}$ mol/l	$c_{D\text{-}Ph}$ mol/l	~ Molver-hältnis Glutamin-säure: Phenyl-alanin	α_2 Ende	$[M]_{2\ D\text{-}Ph}$	vgl. Kurven Nr. Abb. 3
0,6	0,22	15	0,182	0,1	1:0,5	+ 7,7	+ 147,5	6
0,3	0,22	15	0,091	0,1	1:1	+ 5,66	+ 82	7
0,3	0,3	15	0,091	0,136	1:1,3	+ 5,76	—	—
0,3	0,44	15	0,091	0,2	1:2	+ 1,2	— 132,5	8
0,15	0,44	15	0,0455	0,2	1:4	— 2,5	— 154,5	—

Zusammenfassung

Es wird der Verlauf der Polykondensation der Gemische der N-Carbonsäureanhydride vom L-Glutaminsäure-γ-benzylester + DL- bzw. D-Phenylalanin bei wechselnden Molverhältnissen mit Hilfe der optischen Drehung untersucht. Es werden die grundmolaren Drehungen beider Reaktionspartner aus den Enddrehungen ermittelt und damit ein Verfahren aufgezeigt, um die optischen Drehungen von unlöslichen Polypeptiden zu finden. Der Verlauf der optischen Drehung während der Polykondensation erlaubt Einblick in den Aufbau von Copolymeren, insbesondere bei beträchtlichem Überschuß der einen Komponente.

Literatur

1) 8. Mitt. Lautsch, W., W. Broser, W. Rothkegel, W. Biedermann, U. Doering, H. Zoschke, J. Polym. Sci. 8, 191 (1952); (vgl. auch Kolloid-Z. **125**, 72 (1952)).

7. Mitt. Lautsch, W., W. Rothkegel, Z. Naturforschg. **6b**, 365 (1951).

6. Mitt. Lautsch, W., W. Biedermann und W. Broser, Naturwiss. **38**, 478 (1951).

5. Mitt. Lautsch, W., W. Biedermann, und W. Broser, Naturwiss. **38**, 260 (1951).

4. Mitt. Lautsch, W., W. Broser, U. Doering, und H. Zoschke, Naturwiss. **38**, 210 (1951).

3. Mitt. Broser, W., und W. Lautsch, Naturwiss. **38**, 209 (1951).

2. Mitt. Broser, W., und W. Lautsch, Naturwiss. **38**, 209 (1951).

1. Mitt. Broser, W., und W. Lautsch, Naturwiss. **38**, 208 (1951).

2) 10. Mitt. Lautsch, W., und W. Biedermann, unveröffentlicht.

3) Waley, S. G., und J. Watson, Proc. Roy. Soc. London A **199**, 499 (1949).

4) Vgl. Brand, E. und Mitarbeiter, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3314 (1950), ebenda **73**, 3508; 4025 (1951).

From the Department of General Chemistry Indian Institute of Science, Bangalore, South India

Dipole Moments of Derivatives of Glucose, Galactose and Lactose

Part II. Dioxane as solvent

Von V. Ramakrishna, Bangalore

(Eingegangen am 9. Juli 1953)

For the measurements of dipole moments, dioxane has generally been found to be a useful non-polar solvent. It should be particularly advantageous to employ dioxane, as Williams (1) has pointed out, in the case of higher saccharide derivatives whose solubility in benzene is rather low. Wilson and Wenzke (2), too, found dioxane the most suitable solvent for studying the dipole moments of fatty acids, although for a different reason. In view of the broad scope offered by dioxane, especially if these studies were extended to higher carbohydrate derivatives, the dipole moments of the derivatives of glucose, galactose and lactose previously reported in benzene solutions (3), have been determined in solutions of dioxane.

Experimental

Purification of Dioxane

Dioxane of C. P. quality was boiled under reflux for 7 to 8 hours with a tenth of its volume of N hydrochloric acid. It was then shaken twice with caustic potash and the aqueous layer separated each time. The dioxane was finally allowed to stand over pellets of caustic potash for 24 hours. It was dried over sodium wire and distilled over sodium in an all-glass distillation apparatus provided with a fractionating column. The fraction distilling at 97.5° to 98° (680 mm.) was collected and stored in brown bottles.

The dielectric constant of dioxane as reported by several workers (2,4) is not in satisfactory agreement. The present author measured the dielectric constant of dioxane at 30° and 40° and obtained $\varepsilon_{30} = 2.217$ and $\varepsilon_{40} = 2.180$. These values have been used in the evaluation of the dipole moments. The specific volumes v_{10} and v_{40} are equal to 0,9812 and 0,9917 respectively.

The preparation of the compounds, the procedure for the determination of the dielectric constants of the solutions, and the method of evaluating the dipole moments have been described in an earlier communication (3). *)

Results

The results are recorded in Tables I to VIII.

Table I.

Dipole Moment of 2, 3, 4, 6 tetraacetyl α-acetyl D-glucose

Solvent: Dioxane $_EP_2 = 83.21$

w_2	ε_{12}	v_{12}	HK Slopes	Polarisation
Temperature: 30° C				
0.02265	2.361	0.9752	$\alpha = 4.257$	$_2p\infty = 0.9438$
0.04983	2.473	0.9713	$\beta = -0.153$	$_2P\infty = 368.1$
0.06734	2.550	0.9680	$\mu = 3.76$ D	
0.08599	2.628	0.9656		
0.08697	2.633	0.9650		
0.09438	2.674	0.9642		
Temperature: 40° C				
0.02265	2.353	0.9855	$\alpha = 4.046$	$_2p\infty = 0.9220$
0.04983	2.460	0.9813	$\beta = -0.166$	$_2P\infty = 359.6$
0.06734	2.532	0.9780	$\mu = 3.77$ D	
0.08599	2.608	0.9750		
0.08697	2.612	0.9748		
0.09438	2.643	0.9735		

Table II

Dipole Moment of 2, 3, 4, 6 tetraacetyl β-acetyl D-glucose

Solvent: Dioxane $_EP_2 = 83.21$

w_2	ε_{12}	v_{12}	HK Slopes	Polarisation
Temperature: 30° C				
0.02480	2.380	0.9615	$\alpha = 2.951$	$_2p\infty = 0.7105$
0.05951	2.481	0.9543	$\beta = -0.211$	$_2P\infty = 277.1$
0.06460	2.497	0.9533	$\mu = 3.10$ D	
0.1205	2.660	0.9415		
0.1313	2.701	0.9390		
Temperature: 40° C				
0.02480	2.361	0.9727	$\alpha = 2.952$	$_2p\infty = 0.7257$
0.05951	2.462	0.9656	$\beta = -0.200$	$_2P\infty = 283.0$
0.06460	2.478	0.9650	$\mu = 3.18$ D	
0.1205	2.644	0.9538		
0.1313	2.683	0.9513		

*) The corresponding values for benzene, used in the earlier paper (3), are $v_{30} = 1,1513$, $v_{40} = 1,1657$, $\varepsilon_{30} = 2,2628$, $\varepsilon_{40} = 2,2430$.

Table III

Dipole Moment of 2, 3, 4, 6 tetraacetyl α-methyl D-glucose

Solvent: Dioxane $_EP_2 = 78.97$

w_2	ε_{12}	v_{12}	HK Slopes	Polarisation
Temperature: 30° C				
0.02430	2.317	0.9765	$\alpha = 1.985$	$_2p\infty = 0.5653$
0.04338	2.353	0.9737	$\beta = -0.161$	$_2P\infty = 204.6$
0.06936	2.408	0.9696	$\mu = 2.48$ D	
0.08110	2.432	0.9573		
0.09930	2.468	0.9646		
Temperature: 40° C				
0.02430	2.312	0.9861	$\alpha = 2.116$	$_2p\infty = 0.5938$
0.04338	2.350	0.9832	$\beta = -0.164$	$_2P\infty = 215.1$
0.06936	2.407	0.9790	$\mu = 2.64$ D	
0.08110	2.433	0.9769		
0.09930	2.470	0.9738		

Table IV

Dipole Moment of 2, 3, 4, 6 tetraacetyl β-methyl D-glucose

Solvent: Dioxane $_EP_2 = 78.97$

w_2	ε_{12}	v_{12}	HK Slopes	Polarisation
Temperature: 30° C				
0.02717	2.345	0.9771	$\alpha = 4.220$	$_2p\infty = 0.9320$
0.04350	2.410	0.9745	$\beta = -0.171$	$_2P\infty = 337.4$
0.06936	2.518	0.9703	$\mu = 3.58$ D	
0.08409	2.585	0.9675		
0.1102	2.695	0.9630		
Temperature: 40° C				
0.02717	2.335	0.9876	$\alpha = 4.090$	$_2p\infty = 0.9340$
0.04350	2.401	0.9852	$\beta = -0.149$	$_2P\infty = 338.1$
0.06936	2.510	0.9811	$\mu = 3.64$ D	
0.08409	2.569	0.9791		
0.1102	2.675	0.9752		

Table V

Dipole Moment of 2, 3, 4, 6 tetramethyl α-methyl D-glucose

Solvent: Dioxane $_EP_2 = 60.07$

w_2	ε_{12}	v_{12}	HK Slopes	Polarisation
Temperature: 30° C				
0.03543	2.327	0.9778	$\alpha = 1.704$	$_2p\infty = 0.548$
0.05805	2.362	0.9762	$\beta = -0.0612$	$_2P\infty = 137.0$
0.08463	2.407	0.9745	$\mu = 1.94$ D	
0.1035	2.442	0.9735		
0.1318	2.495	0.9713		
Temperature: 40° C				
0.03543	2,315	0.9877	$\alpha = 1.700$	$_2p\infty = 0.552$
0.05805	2.351	0.9864	$\beta = -0.0612$	$_2P\infty = 137.9$
0.08463	2.396	0.9845	$\mu = 1.99$ D	
0.1035	2.430	0.9833		
0.1318	2.483	0.9817		

Table VI

Dipole Moment of 2, 3, 4, 6 tetramethyl β-methyl D-glucose

Solvent: Dioxane $_EP_2 = 60.07$

w_2	ε_{12}	v_{12}	HK Slopes	Polarisation
Temperature: 30° C				
0.03583	2.330	0.9783	$\alpha = 1.815$	$_2p_\infty = 0.5642$
0.06216	2.380	0.9765	$\beta = -0.0667$	$_2P_\infty = 141.0$
0.08849	2.428	0.9751	$\mu = 1.99$ D	
0.1031	2.453	0.9736		
0.1275	2.501	0.9719		
Temperature: 40° C				
0.03583	2.310	0.9876	$\alpha = 1.783$	$_2p_\infty = 0.5656$
0.06216	2.357	0.9863	$\beta = -0.0630$	$_2P_\infty = 141.4$
0.08849	2.404	0.9843	$\mu = 2.04$ D	
0.1031	2.429	0.9832		
0.1275	2.471	0.9817		

Table VII

Dipole Moment of 2, 3, 4, 6 tetraacetyl β-acetyl D-galactose

Solvent: Dioxane $_EP_2 = 83.21$

w_2	ε_{12}	v_{12}	HK Slopes	Polarisation
Temperature: 30° C				
0.02188	2.311	0.9765	$\alpha = 2.101$	$_2p_\infty = 0.5772$
0.04138	2.351	0.9732	$\beta = -0.186$	$_2P_\infty = 225.2$
0.05602	2.382	0.9703	$\mu = 2.63$ D	
0.06954	2.413	0.9681		
0.08571	2.450	0.9649		
Temperature: 40° C				
0.02188	2.294	0.9859	$\alpha = 1.990$	$_2p_\infty = 0.5666$
0.04138	2.328	0.9823	$\beta = -0.184$	$_2P_\infty = 221.0$
0.05602	2.361	0.9798	$\mu = 2.64$ D	
0.06954	2.387	0.9796		
0.08571	2.423	0.9745		

Table VIII

Dipole Moment of compound (viii); octa-acetate of β-D lactose

Solvent: Dioxane $_EP_2 = 144.3$

w_2	ε_{12}	v_{12}	HK Slopes	Polarisation
Temperature: 30° C				
0.02591	2.318	0.9759	$\alpha = 2.008$	$_2p_\infty = 0.5752$
0.03687	2.339	0.9745	$\beta = -0.140$	$_2P_\infty = 390.0$
0.05895	2.385	0.9714	$\mu = 3.47$ D	
0.07233	2.409	0.9695		
0.0830	2.440	0.9676		
Temperature: 40° C				
0.02591	2.293	0.9857	$\alpha = 1.776$	$_2p_\infty = 0.5358$
0.03687	2.314	0.9842	$\beta = -0.164$	$_2P_\infty = 363.2$
0.05895	2.350	0.9803	$\mu = 3.33$ D	
0.07233	2.374	0.9782		
0.0830	2.397	0.9762		

Table IX

Dipole Moments of Derivatives of D-Glucose, D-Galactose and D-Lactose

Compound: Solvent:	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(vi)	(vii)	(viii)
Temperature: 30° C								
Benzene:	3.30	2.56	2.25	3.63	2.08	2.05	2.75	3.68
Dioxane:	3.76	3.10	2.48	3.58	1.94	1.99	2.63	3.47
Temperature: 40° C								
Benzene:	3.47	2.56	2.41	3.69	2.11	2.06	2.74	3.72
Dioxane:	3.77	3.18	2.64	3.64	1.99	2.04	2.64	3.33

Discussion

The dipole moment of the pentaacetyl derivatives of D-glucose recorded in Tables I and II above, are much higher than the values previously reported in solutions of benzene (3). Two properties of dioxane may contribute to the enhancement of the moments measured in its solutions: (i) the dielectric constant of dioxane is smaller than that of benzene; and (ii) there are two active centres, situated at the oxygen atoms, in the molecule of dioxane, although the molecule itself has a zero moment (5). There is good reason to believe that dipole moments measured in solutions increase with a decrease in the dielectric constant of the solvent (6); and the active centres in the molecule of dioxane may, according to Williams (1), exert a small orienting effect when a polar molecule approaches within a certain distance of them. The result is an enhanced orientation polarisation and consequently, a larger value of μ. The orientation effect may be expected to be marked in the case of the pentaacetyl derivatives which contain the strongly polar —C=O groups. The dipole moment of 2,3, 4,6 tetraacetyl α-methyl D-glucose, given in Table III, also appears to follow the above analysis. However, the moments determined for all the other derivatives in dioxane solutions are not larger than those in benzene. Indeed, the values in solutions of dioxane are slightly smaller, the decrease being especially noticeable in the case of the octaacetyl derivative of β-D-lactose. It is also observed that while in benzene solutions the dipole moment of 2,3,4,6 tetraacetyl β-acetyl D-glucose is lower than that of 2,3,4,6 tetraacetyl β-acetyl D-galactose (3), the moment of the glucose derivative is larger when dioxane is used as the solvent (Tables II and VII). The reasons for this are not quite clear at present. An

extension of these studies to other derivatives of D-galactose will probably throw light on the problem.

Acknowledgements

The author wishes to express his gratitude to Dr. S. K. K. Jatkar, and to Dr. B. Sanjiva Rao for his unstinting and valuable help. He is thankful to Dr. R. J. W. Le Fèvre for his kind interest in the work. His thanks are also to the Indian Institute of Science for providing facilities for investigations.

Summary

The dipole moments of derivatives of D-glucose, D-galactose and D-lactose have been determined in solutions of dioxane. These values have been compared with the values in benzene solutions reported earlier. The differences between the data obtained in the two solvents have been considered in the light of the known properties of dioxane.

Zusammenfassung

Die Dipolmomente einiger Derivate von D-Glukose, D-Galaktose und D-Laktose wurden in Dioxan als Lösungsmittel bestimmt.

Differenzen beim Vergleich mit den in der vorangehenden Arbeit mitgeteilten aus Benzollösung erhaltenen Werten lassen sich durch Eigenarten des Dioxans erklären.

References

1) Williams: J. A. C. S., **52**, 1838, (1930).
2) Wilson and Wenzke: J. Chem. Phys., **2**, 546, (1934).
3) Ramakrishna: Kolloid-Z., **132**, 30, (1953).
4) For References vide: Trans. Far. Soc., **30**, Appendix, pp. xlix, (1934).
5) Schwingel and Greene: J.A.C.S., **56**, 653, (1934)
6) For Reverences vide: Trans. Far.Soc., **30**, (1934). (Dipol-Moments).

Aus den Farbenfabriken Bayer A. G., Leverkusen

Ultrarotspektroskopische Untersuchung über Wasserstoffbrücken in Naphthol-as und verwandten Verbindungen

Von Herbert Hoyer

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 21. August 1953)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit (1), die sich mit theoretischen Grundlagen der Naphthol-as-Färberei befaßt, wird die Bindungsweise der Gruppen am Naphthalinkern des Naphthol-as und verwandter Verbindungen erörtert, wobei an theoretischen Grundlagen die Mesomerievorstellung und an experimentellen die Titrationskurven der Natriumsalze der interessierenden Stoffe benutzt werden. Auch mit der innermolekularen Wasserstoffbrückenbindung wird operiert. Es ist ohne genaue Untersuchung jedoch gerade bei Naphthalinderivaten mit Substituenten in den Stellungen zwei und drei gegenwärtig nicht mit Sicherheit zu sagen, ob dies berechtigt ist. Nur wenige solche Verbindungen wurden bisher untersucht, wobei sich herausstellte, daß Wasserstoffbrücken zwischen Substituenten in den Stellungen zwei und drei am Naphthalinkern lockerer sein können als solche zwischen orthoständigen Gruppen, die am Benzolkern sitzen (2). Das geringe experimentelle Material reicht noch nicht aus, um Fälle einer bedeutenden Schwächung der Wasserstoffbrückenbindung zwischen Substituenten in den Positionen zwei und drei des Naphthalins unwahrscheinlich zu machen.

Ob eine innermolekulare Bindung zwischen Hydroxyl- und Carbonamidgruppe des Naphthol-as (und verwandter Verbindungen) existiert, wurde vor einiger Zeit auf ultrarotspektroskopischem Wege durch Beobachtung der Absorption im Gebiet der Hydroxylvalenzschwingung bei 3μ geklärt. Man durchstrahlt zu solchem Zwecke sonst verdünnte Lösungen der interessierenden Stoffe in sogenannten inerten Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff, in deren Molekülen weder Stickstoff-, Sauerstoff- noch Wasserstoffatome enthalten sind, da man aus der Hydroxylabsorption der festen Stoffe nicht mit Sicherheit auf innermolekulare oder zwischenmolekulare Wechselwirkung (Assoziation) schließen kann. Wegen der Schwerlöslichkeit des Naphthol-as und seiner Verwandten in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff versagt die übliche Technik bei diesen Stoffen. Diese experimentelle Schwierigkeit ließ sich umgehen durch Verwendung geschmolzenen Hexachlorbenzols ($F = 229 - 230{,}5\,°$) als Lösungsmittel, das schon früher in die Ultrarotspektrokopie eingeführt worden war (3).

Experimentelles

Zur Aufnahme der Ultrarotspektren diente das Spektrophotometer Modell 21 der Perkin-Elmer-Corporation (Steinsalz-Prisma) im Lösungsmittelkompensationsverfahren unter Verwendung eines Küvettenpaares aus Quarz (d = 5 mm). Der Quarz

der Zellen (Homosil) selbst hat eine Hydroxylbande bei 2,73 μ. Da die Aufnahmen mit einem Doppelstrahlgerät gemacht wurden, ließ sich diese unerwünschte Bande durch Einsetzen einer gleichdimensionierten Küvette (mit Hexachlorbenzol) in den Vergleichsstrahl herauskompensieren. Die beiden Quarzzellen waren vor den Eingangsöffnungen des Spektrometers in stabiler Lage auf solche Weise befestigt, daß durch Erhitzen mit einer Flamme das Hexachlorbenzol mit der zu untersuchenden Substanz bzw. das Hexachlorbenzol allein in ihnen zum Schmelzen gebracht werden konnten. Nach dem Erhitzen des Hexachlorbenzols bis auf maximal 280° C wurde die Flamme weggenommen und unter Verzicht auf Temperaturmessung die Ultrarotspektren der sich abkühlenden Lösung schnell registriert, ehe die Kristallisation des Lösungsmittels begann. Mit diesem einfachen, wenn auch groben Verfahren ist nicht nur eine Unbestimmtheit der Temperatur, sondern wegen der Wärmeausdehnung der Hexachlorbenzollösungen auch eine Konzentrationsunsicherheit verbunden, obwohl das Massenverhältnis zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff jeweils bekannt ist. Dadurch haben die Extinktionswerte keine scharfe Bedeutung.

Aus einer früheren Untersuchung unter eindeutigen Temperaturbedingungen ist jedoch das spektroskopische Verhalten einiger Verbindungen mit starken innermolekularen Wasserstoffbrücken bekannt (3), und aus dieser Kenntnis kann geschlossen werden, daß die experimentellen Vereinfachungen der vorliegenden Arbeit die qualitativen Eigenschaften der Ultrarotspektren, die hier diskutiert werden, nicht beeinträchtigen.

Aus Versuchen über die Konstanz des Schmelzpunktes des Naphthol-as (2-Naphthol-3-carbonsäure-anilid) (F = 250° C) nach wiederholtem Aufschmelzen geht hervor, daß diese Verbindung die Erhitzung bis zum Schmelzen ohne Zersetzung aushält. Da das Ultrarotspektrum dieser Verbindung im untersuchten Bereich den Spektren der anderen verwandten Verbindungen im wesentlichen gleicht, ist auch für diese anderen eine ins Gewicht fallende Zersetzung unter den Bedingungen der Hexachlorbenzolschmelze, deren Temperatur maximal 20° über dem Schmelzpunkt des 2-Naphthol-3-carbonsäure-4′-chloranilids (F = 263° C) lag, unwahrscheinlich.

Diskussion der Spektren

Da die Verwendung des Hexachlorbenzols als Lösungsmittel neu ist und die Spektren der verschiedenen Verbindungen der Naphthol-as-Klasse mit ihrer wenig ausgeprägten Struktur sich sehr ähneln, sei an den Anfang der Betrachtung der Hinweis auf das Ultrarotspektrum des Alizarins (Abb. 1) gestellt. Obwohl dieses Spektrum unter denselben Bedingungen aufgenommen wurde wie die Naphthol-as-Spektren, hat es eine ganz andere Struktur, und sein Aussehen stimmt mit der Erwartung auf Grund der Vorstellungen über die Bindungsweise der beiden Oxygruppen des Alizarins überein. In den Spektren der Verbindungen der Naphthol-as-Klasse (Abb. 2 — 8)

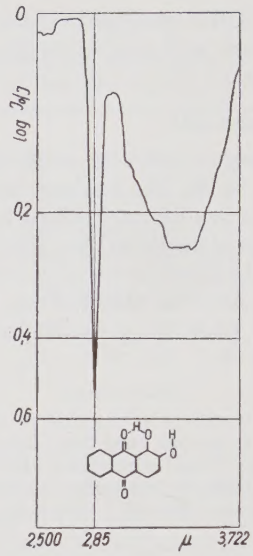


Abb. 1. Alizarin (15 mg in 4,071 g Hexachlorbenzol) d = 5 mm

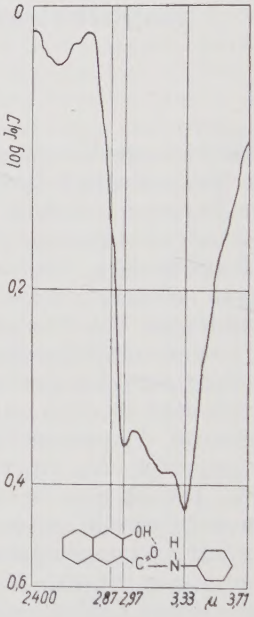


Abb. 2. 2-Naphthol-3-carbonsäure-anilid (Naphthol-AS) (15 mg in 3,852 g Hexachlorbenzol) d = 5 mm

müssen in Hinsicht auf die verschiedenen möglichen Formeln folgende Eigenschaften beachtet werden:

1. Es existiert keine deutliche scharfe Bande bei 2,75 μ – 2,86 μ, wie wir sie für eine freischwingende oder nur wenig gestörte Hydroxylgruppe erwarten würden (4).

2. Es gibt ein Absorptionsmaximum — bald mehr, bald weniger ausgeprägt — bei 2,95 μ und

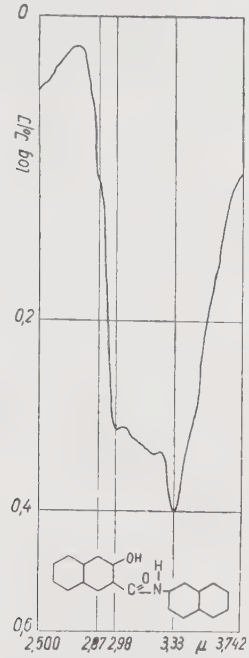


Abb. 3. 2,3-Oxynaphtholsäure-β-naphthalid (15 mg in 3,596 g Hexachlorbenzol) d = 5 mm

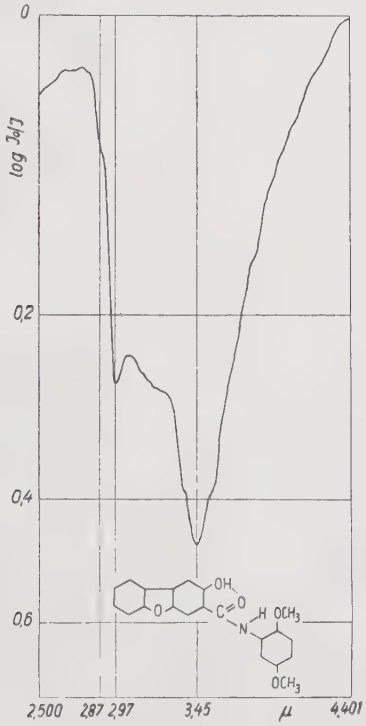


Abb. 4. 1-(3′-Oxydiphenylenoxyd-2′-carboxylamino-2,5-dimethoxybenzol (15,2 mg in 3,891 g Hexachlorbenzol) d = 5 mm

3. ein anderes bei 3,3 μ—3,45 μ.

4. Zwischen diesen beiden schwachen Maxima existiert ein ziemlich breites Absorptionsgebiet mit schlecht lokalisierbarem Maximum.

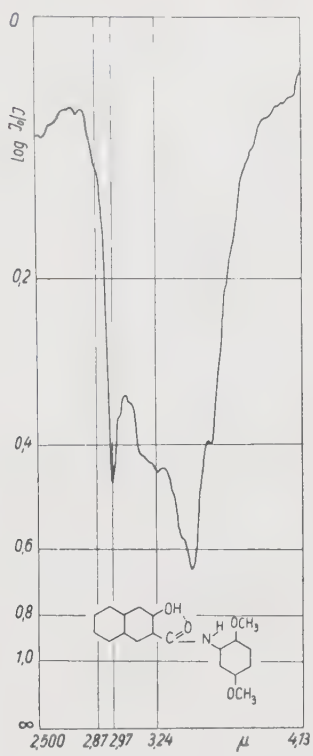


Abb. 5. 2-Naphthol-3-carbonsäure-2′,5′-dimethoxyanilid (15,1 mg in 3,775 g Hexachlorbenzol) d = 5 mm

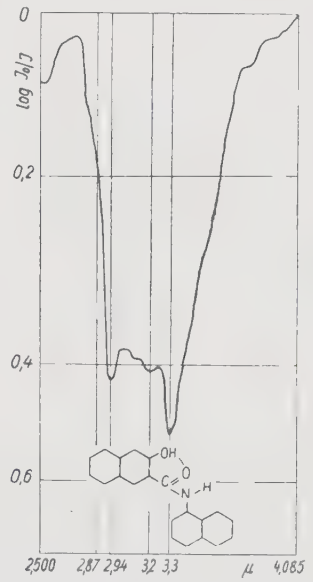


Abb. 6. 2,3-Oxynaphtholsäure-α-naphthalid (15,2 mg in 3,418 g Hexachlorbenzol) d = 5 mm

5. Im Anstieg der Absorption auf der kurzwelligen Seite (bei etwa 2,87 μ) ist in den Spektren eine schwache Schulter zu erkennen.

Wegen der hohen Temperaturen der

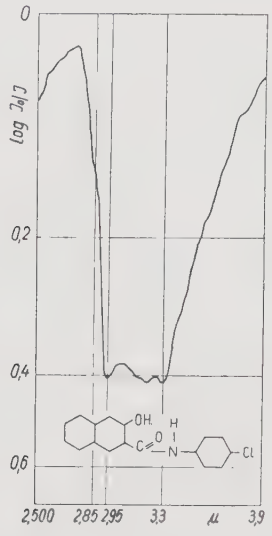


Abb. 7. 2-Naphthol-3-carbonsäure-4′-chloranilid (15 mg in 3,457 g Hexachlorbenzol) d = 5 mm

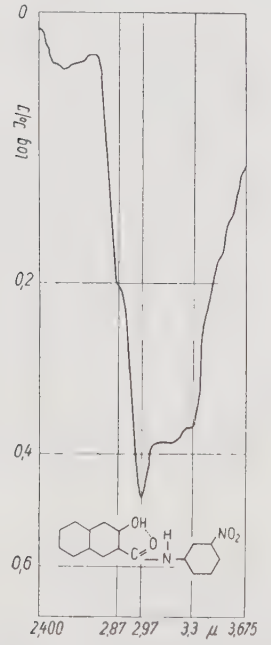
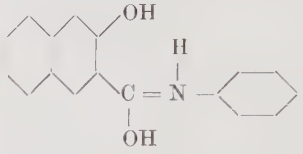


Abb. 8. 2-Naphthol-3-carbonsäure-(3′-nitranilid) (15 mg in ~ 3,8 g Hexachlorbenzol) d = 5 mm

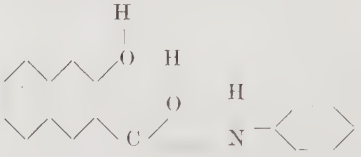
Lösungen und der niedrigen Konzentrationen der interessierenden Stoffe ist die Anwesenheit von Assoziationskomplexen unwahrscheinlich. Es wird daher versucht, die erwähnten Eigenschaften der Spektren mit strukturellen Eigenschaften der Einzelmoleküle allein zu verknüpfen.

Die Maxima, die zwischen 3,3 μ und 3,45 μ auftreten, rühren von aromatischen oder aliphatischen CH-Bindungen her. Die eigentliche Aufgabe ist, die spektrale Äußerung der Valenzschwingungen der zwei Wasserstoffatome, die nicht an Kohlenstoffatome gebunden sind, zu erkennen und zu interpretieren.

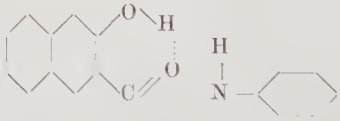
Hätten die Verbindungen der Naphthol-as-Klasse die Laktimstruktur



so sollten ihre Spektren selbst dann noch eine Hydroxylbande bei ~ 2,75 μ haben, wie sie für die freischwingende Gruppe charakteristisch ist, wenn sie mit einer inneren Wasserstoffbrücke



formuliert werden müßten. Wegen des Fehlens dieser Bande ist deshalb die Laktimformel innerhalb der Nachweisgrenzen der Ultrarotmethode und für die Bedingungen des Experiments auszuschließen und eine andere Formel in Betracht zu ziehen, in der keine ungestörte Hydroxylgruppe vorkommt. Die Laktamformel in Wasserstoffbrückenschreibweise erfüllt diese Bedingung:



Als spektrale Äußerung der Hydroxylgruppe in Wasserstoffbrückenbindung wird man die breite Absorption mit schlecht hervortretendem Maximum — z. B. um 3,17 μ im Falle des 2,3-Naphtholcarbonsäure-1′-naphtylamids — ansprechen. Diese Lage stimmt etwa überein mit der Lage der Hydroxyl-absorption einiger anderer β-Naphtholderivate mit inneren Wasserstoffbrücken, in deren Ultrarotspektren sich zwar auch noch Bandenüberlagerungen bei der Interpretation störend bemerkbar machen, aber wegen des Fehlens der NH-Bindungen nicht so stark wie in den Spektren der Verbindungen der Naphthol-as-Klasse. Es handelt sich um die Ultrarotspektren von 2-Oxy-3-acetonaphthon, 2-Oxy-3-naphthalin-carbonsäuremethylester und 2-Oxy-3-naphthaldehyd (2). Die CH-Absorption des Naphthalins selbst ist scharf und schmal (s. Abb. 9).

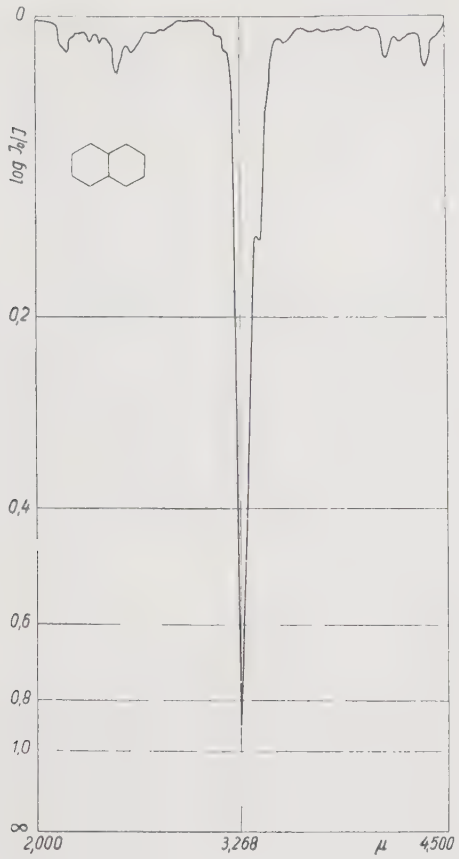


Abb. 9. Naphthalin (1,502 g in 10 ccm Schwefelkohlenstoff) (Schichtdicke 0,2 mm; Lösungsmittelkompensation)

Tabelle 1

Lage der OH-Banden*)

3-Oxy-2-aceto-naphthon	ca. 3090 cm^{-1}	3,236 μ
3-Oxy-naphthaldehyd	3249 cm^{-1}	3,078 μ
3-Oxy-2naphthalincarbonsäuremethylester	3258 cm^{-1}	3,069 μ

Der NH-Valenzschwingung schließlich ist dann das Maximum bei $\sim$ 2,94 μ mit einer Lage zuzuordnen, die etwas langwelliger ist, als dem Mittel der Lagen der symmetrischen und der antisymmetrischen Schwingung der Atome der NH_2-Gruppe des Benzamids entspricht. Ein Versuch der Bandenzuordnung unter Vertauschung der Rolle der OH-Gruppe und der NH-Gruppe erscheint gegen die durchgeführte Zuordnung gezwungen.

*) in 0,02 molarer Tetrachlorkohlenstofflösung

Es sei noch auf die „Schulter" im ansteigenden Teil der Spektren bei $\sim$ 2,87 μ hingewiesen.

Sie ist schwer zu deuten, und es empfiehlt sich, bei Deutungsversuchen die kürzlichen Erfahrungen über Verunreinigung des o-Chlorphenols durch Phenol (5) bei so schwachen Effekten nicht außer Acht zu lassen. Wenn sie reell ist, könnte möglicherweise wegen der hohen Temperaturen der Hexachlorbenzolschmelze die Wasserstoffbrücke eines Bruchteils der Moleküle gelöst sein und die Hydroxylgruppe sich bei 2,87 μ bemerkbar machen. Da man nach den Erfahrungen an anderen Naphthalinderivaten mit Substituenten in den Stellungen zwei und drei damit rechnen muß, daß auch in den hier untersuchten Fällen die Wasserstoffbrücken schwächer sind als bei entsprechenden o-Derivat der Benzolreihe, muß diese Möglichkeit erörtert werden. Die Absorption könnte aber auch durch ähnliche Beeinflussung der NH-Gruppe oder eine allgemeine Verschiebung der Hydroxylabsorption ohne Entwicklung eines selbständigen Maximums hervorgerufen sein. Die komplizierte Bandenüberlagerung verhindert in diesem Punkte eine klare Feststellung des wirklichen Sachverhalts.

Zusammenfassung

Die Ultrarotspektren der nicht assoziierten Moleküle der Naphthol-as-Klasse*) werden im Gebiet der Grundtöne der X-H-Valenzschwingungen aufgenommen. Wegen der Schwerlöslichkeit in anderen für die Ultrarotuntersuchung geeigneten Stoffen wird geschmolzenes Hexachlorbenzol als Lösungsmittel verwendet. In solchen Lösungen existieren die Verbindungen der Naphthol-as-Klasse nicht in der Laktim- sondern in der Laktamform, die mit innerer Wasserstoffbrückenbindung der Oxygruppe an den Sauerstoff der Carbonamidgruppe zu schreiben ist.

Literatur

1) Löwenfeld, R., Melliands Textilber. **34**, 324 (1953).
2) Hunsberger, J. M., J. Amer. chem. Soc. **72**, 5626 (1950).
3) Hoyer, H., Habilitationsschrift (Leipzig 1945)
4) Hoyer, H., Z. Elektrochem. **49**, 97 (1943).
5) Rossmy, Vortrag bei der Tagung über Ultrarottechnik Freiburg, Physik.-chem. Institut (Juli 1953).

*) Naphthol-as = 2-Naphthol-3-Carbon-säure-Anilid.

Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Osaka und dem Siomi-Forschungsinstitut für Chemie und Physik, Osaka (Japan).

Die wechselseitige Wirkung zwischen synthetischen Polymeren und Detergentien

Von Shuji Saito

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Juli 1953)

Einleitung

In der vorigen Mitteilung (1) haben wir über Solubilisationsphänomene von Polyvinylacetat (PVAZ) in wässeriger Lösung von neutralem Na-Dodezylsulfat (NSD) berichtet. Um den Auflösungsmechanismus zu klären, haben wir ähnliche Versuche für PVAZ und Polyvinylalkohol (PVA) unter Anwendung von einigen Anion-, Kationsowie nichtionischen Detergentien durchgeführt. Diese Erscheinung mag mit der Wechselwirkung zwischen den Proteinen und Detergentien oder im allg. den organischen Ionen (2, 3) in Zusammenhang stehen. Die Proteine sind aber für Untersuchung dieser Phänomene nicht sehr geeignet, weil sich bei ihnen die Nebenwirkungen des p_H, der Puffersubstanzen usw. sehr verwickelt überlagern und noch dazu einige Proteinarten durch Ionenzusatz denaturieren, so daß eine einwandfreie Beurteilung dieses Ioneneffekts kaum möglich ist. Dahingegen könnte man mit PVAZ und PVA, weil ihre chemischen Konstitutionen bekannt sind, einen modellmäßigen Verlauf der Erscheinung erwarten.

Versuchsmaterialien

PVAZ vom Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) 560 und 1500 wurde im Zustand wäßriger hydrophober Suspension gebraucht wie bei den früheren Versuchen. PVA (Produkte von Morimata GMBH) hatten einen DP von 1030, 1290 und 2100, bei denen die unverseiften Azetatreste 0,5% betrugen. JedePolymerensuspension wurde im destillierten Wasser so lange elektrodialisiert, bis die elektrische Stromstärke stationär blieb, so daß also praktisch Elektrolytfreiheit anzunehmen ist. Das NDS ist dasselbe wie in dem vorigen Versuch. Seine spezifische elektrische Leitfähigkeit stimmt mit den Werten von Lottermoser und Püschel(4) überein. Die übrigen Detergentien, namentlich Na-Alkylbenzolsulfonat (Alkylradikal C=12, abgekürzt NABS), Dodezylamin-Chlorid (DAC) und Oktodezyltrimethylammonium-Chlorid (OTAC) sind die Produkte von Nippon Yusi GMBH. DAC wurde durch zweimalige Umkristallisation aus Alkohol gereinigt. Die spezifische Leitfähigkeit unseres DAC ist ein wenig höher als die von Ralston und Eggenberger (5) angegebene. NABS und OTAC haben wir umzukristallisieren versucht, aber die alkoholischen Lösungen kristallisierten beim Abkühlen nicht, vielleicht weil die Produkte Alkylradikale verschiedener Größe enthalten. Die kritische Mizellkonzentration (CMC) von reinem OTAC im Wasser ist $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ mol. bei 25° C (6). Die wässerigen Lösungen dieser Detergentien sind neutral (mit Phenolphthalein farblos und mit Methylrot gelb). Aerosol (OT) ist ein Produkt der American Cyanamide and Chemical Corporation, dessen wässerige Lösung schwach saure Reaktion zeigt. Na-Oleat ist ein Produkt von Merck und wird in 0,001 N. NaOH-Lösung verwendet. Die nichtionischen Detergentien, nämlich Polyäthylenglykollauryläther (DP von Polyäthylenglykol 20) und Polyäthylenglykolsorbitanmonolaurat (DP von Polyäthylenglykol 30) sind die Produkte von einer Seifenfabrik, und ihre CMC wurden viskometrisch festgestellt (7).

Untersuchungsmethode

Wie bei den früheren Versuchen wurde eine bestimmte Menge verdünnter Polymerensuspension mit einer Detergentlösung geeigneter Konzentration vermischt und in einen Thermostat gebracht. Nach Erreichung des Gleichgewichts wurde die Viskosität gemessen. Da die Lösungen genügend verdünnt sind, können wir ihre Viskositätszahl $[\eta]$ annähernd durch η_{sp}/c_p (c_p bedeutet Polymerkonzentration) ersetzen. Ob die Methode, den Lösungszustand eines Polymeren aus $[\eta]$ zu deduzieren, auf unseren Fall übertragen werden kann, möchten wir später nochmals diskutieren. Die Gemische der Polymeren- und Detergentlösung wurden im Thermostat von 20°, 25° oder 30° C für 3—7 Tage gehalten. PVA-Lösung haben wir vor dem Zufügen der Detergentlösung auf 80° C erwärmt, um dadurch das PVA vollständig zu lösen. Das PVAZ-Neutraldetergentgemisch bleibt nach langem Stehen neutral, während die NABS-wässerige Lösung allein mit der Zeit allmählich eine saure Reaktion zeigt (nach einem Tag), so daß die Messung von PVAZ-NABS-Lösung innerhalb einiger Stunden nach Herstellung der Probe erledigt werden mußte. Die Solubilisation des PVAZ wurde an der Abnahme der Trübung verfolgt, die mit einem Elektrophotometer gemessen worden ist.

Ergebnisse

Bei der PVAZ-Detergentlösung braucht es immer ziemlich lange Zeit bis zum Erreichen des Solubilisationsgleichgewichts. So zeigt z. B. Abb. 1 die zeitliche Änderung von η_{sp}/c_p und der Trübung nach Zumischung von PVAZ zur NDS-Lösung bei 20° C. Das Gleichgewicht stellt sich umso schneller ein, je höher die Detergentkonzentration ist.

Für PVA und gewöhnliche Detergentien stellt sich das Gleichgewicht nach dem Mischen mäßig schnell ein, und der Nacheffekt durch Temperaturänderung ist kaum merkbar, dahingegen ist dieser Effekt bei OTAC sehr erheblich, wie man aus Abb. 2 ersieht.

Die Kurve a in Abb. 2 zeigt die zeitliche Änderung von η_{sp}/c_p der PVA-Lösung durch OTAC-Zusatz, die man gleich nach dem Mischen eine Minute lang in siedendes Wasser taucht und dann bei 25° C hält. Die Kurve b der Abb. 2 ergibt die zeitliche Änderung von η_{sp}/c_p der gleichen Lösung bei 25° C, bei der man PVA-

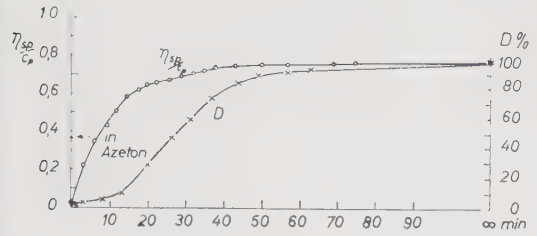


Abb. 1. Die zeitliche Änderung von η_{sp}/c_p und der Durchsichtigkeit (D) der PVAZ (0,16%)-NDS (1,0%)-Lösung nach dem Mischen bei 20° C. DP=560.

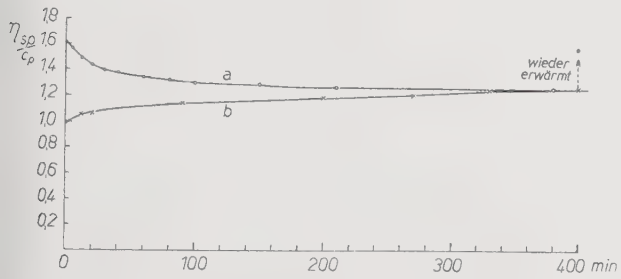


Abb. 2. Die zeitliche Änderung von η_{sp}/c_p für die PVA (0,105%)-OTAC (0,75%)-Lösung nach dem Mischen bei 25° C. DP=1290. a) u. b), vergl. Text.

Lösung erst in siedendes Wasser eine Minute lang taucht und dann bei 25° C OTAC zufügt. Jedenfalls dauert es wenigstens 4 Stunden bis zur Erreichung des Gleichgewichts (Abb. 7 zeigt diese Gleichgewichtswerte), und wenn man danach die Lösung wieder erwärmt, steigt η_{sp}/c_p erneut bis zum anfänglichen Wert der Kurve a an. Die Geschwindigkeit der Mizellenbildung von OTAC allein ist sehr groß, wie bei anderen Detergentien oder Seifen.

Abb. 3—10 stellen $\eta_{sp}/c_p - c_D$)-Beziehung der Polymeren-Detergentlösung (c_D bedeutet die Detergentkonzentration in Gewichtsprozent) und die ($\eta_{rel}^D - c_D$) Beziehung der wässerigen Lösung der Detergentien allein dar (η_{rel}^D bedeutet die relative Viskosität der Detergentlösung). Die PVAZ-NABS-Lösung hat keine Trübung mehr bei mehr als etwa 1% NABS. In der PVAZ-OTAC-Lösung nimmt die Trübung mit dem η_{sp}/c_p-Anstieg ab, aber die Lösung wird in unserem Meßbereich nicht vollkommen durchsichtig.

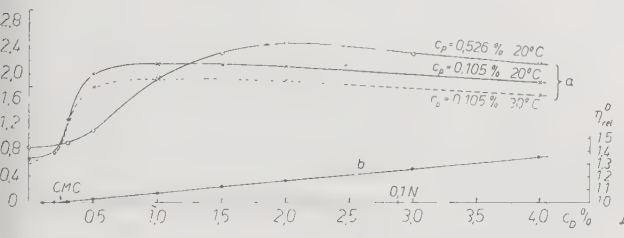


Abb. 3 a: η_{sp}/c_p gegen c_D für PVA-NDS-Lösung bei 20° und 30° C. DP=1030, $c_p = 0{,}105\%$ und $0{,}526\%$.

b: η_{rel}^D gegen c_p für NDS-Lösung bei 20° C.

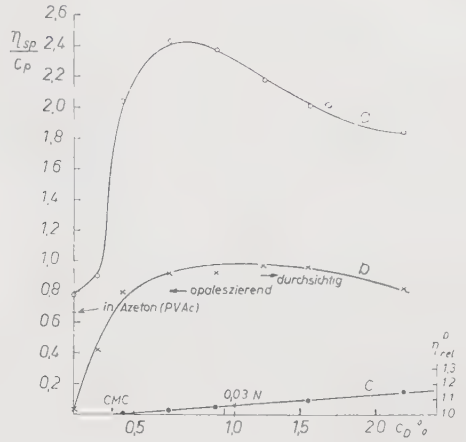


Abb. 4 a: η_{sp}/c_p gegen c_D für PVA-NABS-Lösung bei 25° C. DP=1290 $c_p = 0{,}13\%$.

b: η_{sp}/c_p gegen c_D für PVAZ-NABS-Lösung bei 25° C. DP =1500 $c_p = 0{,}108\%$.

c: η_{rel}^D gegen c_D für NABS-Lösung bei 25° C.

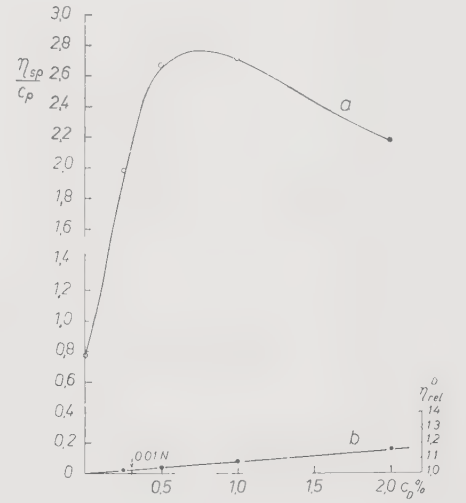


Abb. 5 a: η_{sp}/c_p gegen c_D für PVA-Na-Oleatlösung (0,001 N.NaOH) bei 25° C. DP=1290, $c_p = 0{,}113\%$.

b: η_{rel}^D gegen c_D für Na-Oleatlösung (0,001 N. NaOH) bei 25° C.

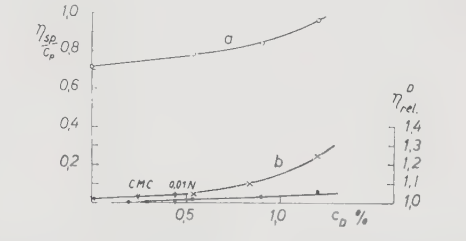


Abb. 6 a: η_{sp}/c_p gegen c_D für PVA-Aerosol(OT)-Lösung bei 30° C. DP=1290 $c_p = 0{,}105\%$.

b: η_{sp}/c_p gegen c_D für PVAZ-Aerosol(OT)-Lösung bei 30° C. DP=1500 $c_p = 0{,}108\%$.

c: η_{rel}^D gegen c_D für Aerosol(OT)-Lösung bei 30° C.

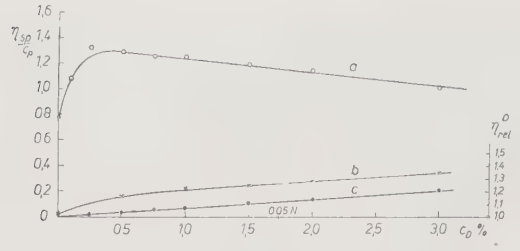


Abb. 7 a: η_{sp}/c_p gegen c_D für PVA-OTAC-Lösung bei 25° C. DP=1290, $c_p = 0{,}105\%$.
b: η_{sp}/c_p gegen c_D für PVAZ-OTAC-Lösung bei 25° C. DP=1500, $c_p = 0{,}108\%$.
c: η^D_{rel} gegen c_D für OTAC-Lösung bei 25° C.

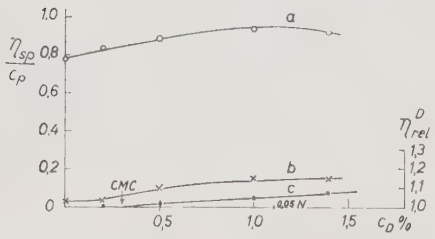


Abb. 8 a: η_{sp}/c_p gegen c_D für PVA-DAC-Lösung bei 25° C. DP=1290, $c_p = 0{,}105\%$.
b: η_{sp}/c_p gegen c_D für PVAZ-Lösung bei 25° C. DP=1500, $c_p = 0{,}108\%$.
c: η^D_{rel} gegen c_D für DAC-Lösung bei 25° C.

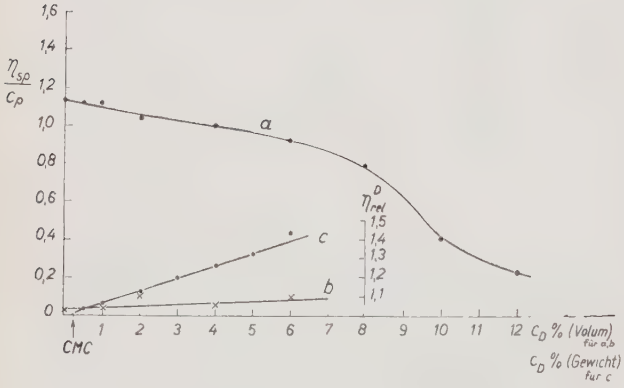


Abb. 9 a: η_{sp}/c_p gegen c_D für PVA-$(\text{Äthylenglykol})_{20}$-Laurylläther-Lösung bei 30° C. DP=2100, $c_p = 186\%$.
b: η_{sp}/c_p gegen c_D für PVAZ-(Äthylenglykol) Laurylläther bei 30° C. DP=1500, $c_p = 0{,}108\%$.
c: η^D_{rel} gegen c_D für $(\text{Äthylenglykol})_{20}$-Laurylläther-Lösung bei 25° C.

Diskussion

Theoretisch ist der Schluß auf den Lösungszustand eines Polymeren in mizellarer Lösung von einem Detergent mittels $[\eta]$ nicht zuverlässig, weil hierbei im Lösungsmittel von vornherein die Detergentmizellen vorhanden sind, deren Größe im

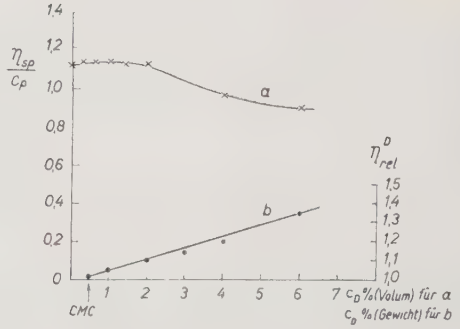


Abb. 10 a: η_{sp}/c_p gegen c_D für PVA-$(\text{Äthylenglykol})_{30}$-Sorbitanmonolaurat-Lösung bei 30° C. DP=2100, $c_p = 0{,}186\%$.
b: η^D_{rel} gegen c_D für $(\text{Äthylenglykol})_{30}$-Sorbitanmonolaurat-Lösung bei 25° C.

Vergleich zu den Polymerenmolekülen nicht mehr vernachlässigbar ist. Außerdem gibt es keine quantitative Deutung von $[\eta]$, sowie von η_{sp}/c_p, weil die freie Detergentkonzentration sicher wegen Adsorption an das Polymere vermindert ist. So ist z. B. aus Abb. 11 ersichtlich, daß die η_{sp}/c_{PVA}-Werte von PVA mit zunehmender Konzentration hydrophober kolloider PVAZ-Suspension ein wenig ansteigt. Aber diese Tendenz, daß η_{sp}/c_p durch die Gegenwart anderer Kolloidteilchen beeinflußt wird, kann man nicht direkt auf das System von

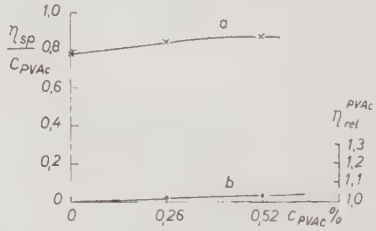


Abb. 11 a: η_{sp}/c_{PVA} gegen c_{PVAZ} für PVA-PVAZ (wässerig) Suspension bei 25° C. DP=1290, $c_{PVA} = 0{,}105\%$.
b: η^{PVAZ}_{rel} gegen c_{PAVZ} für kolloide PVAZ-Suspension bei 25° C.

PVA und die Detergentmizellenlösung übertragen. Man könnte jedoch qualitativ konstatieren, daß die Änderung von η_{sp}/c_p nicht einfach auf einen reinen hydrodynamischen Effekt, sondern vielmehr auf die Änderung des Lösungszustands des Polymeren zurückzuführen sei. Denn, wie aus Abb. 4 folgt, nimmt η_{sp}/c_p schon merklich bei sehr niederen η_{rel} (unterhalb CMC) zu (siehe Abb. 4 und 5 in der vorigen Mitteilung). Die Tatsache, daß die Trübung der PVAZ-Suspension durch Detergentzusatz

keine merkbare oder überhaupt keine Verminderung zeigt und nur eine geringe Zunahme der η_{sp}/c_p eintritt (siehe Abb. 6—9), könnte man dadurch erklären, daß in diesem Fall der Lösungszustand des PVAZ kaum verändert wird.

Wegen der zu geringen Löslichkeit von Aerosol(OT) in Wasser (1,5 % bei 30° C), kann man den Versuch nicht auf größere Konzentrationsbereiche ausdehnen, doch ist der Effekt ohne Zweifel schwach.

In den Lösungen wie NDS, NABS oder OTAC löst sich PAVZ vollkommen klar oder halbdurchsichtig auf. Dies bedeutet, daß PVAZ in solchen Lösungen nicht mehr kolloid, sondern schon molekular dispergiert ist oder wenigstens eine solche Tendenz hat, d. h. daß eine Solubilisation stattfindet. Für PVA zeigen die obenerwähnten Detergentien und auch Seifen wie das Oleat oder Laurat die viskositätserhöhende Wirkung. Wir können also qualitativ annehmen, daß solche Detergentien im Wasser den Knäuel des PVAZ- oder PVA-Moleküls einigermaßen entknäueln lassen.

Die nichtionischen Detergentien (Polyäthylenglykollauryläther und Polyäthylenglykolsorbitanmonolaurat) haben hingegen keine solche Wirkung.

Wie aus Abb. 1, 2, 3 in der vorigen Mitteilung und in Abb. 1 u. 4 aus dieser Mitteilung ersichtlich wird, sind $[\eta]$ oder η_{sp}/c_p des PVAZ in der Detergentlösung größer als in Azeton (gutes Lösungsmittel), obwohl das System noch trüb bleibt. Daraus möchten wir schließen, daß in diesem Fall die teilweise entknäuelte Polymerenmoleküle noch miteinander assoziert sind.

Dieser Effekt einiger Detergentien mit Ionencharakter auf die synthetischen Polymeren ist der Wechselwirkung zwischen Proteinen und Detergent- oder organischen Ionen (2, 3) sehr ähnlich, bei denen sich Komplexverbindungen bilden, und zwar nicht nur zwischen den Komponenten mit ungleichen Ladungen, sondern auch zwischen denen mit gleichen Ladungen. Das Vorhandensein dieser Komplexbildungen wurde durch Messungen der Viskosität, Sedimentation, Elektrophorese, der Absorptionsspektren oder analytische Methoden usw. festgestellt. In diesen Komplexverbindungen befinden sich die Proteinmoleküle denaturiert, also entfaltet. Die Tendenz zu der Entfaltung bei diesen Komplexbildungen ist von einigen Forschern als die elektrische Abstoßung der Ladungen der an Polymere adsorbierten Detergentionen (8,9) gedeutet worden. Aber das Protein selbst ist strukturell so kompliziert, daß die Erklärung dieser Wirkung noch lebhaft diskutiert wird (10—13).

Nach unseren Versuchen ergibt sich, daß sich PVAZ und PVA gegen die Detergentien spezifisch verhalten. Die Wirkung sollte, wie bei Protein, von der Länge des unpolaren Teils (10, 11), der Größe (14) und der chemischen Struktur (12, 13) des Detergentmoleküls sowie des Polymerenmoleküls (8, 15 — 17) abhängen. Z. B. kann Aerosol (OT) nicht leicht wegen seines größeren Moleküldurchschnitts (60 Å²) ins Innere des geknäuelten Polymermoleküls eindringen (18), und tatsächlich hat es eine schwächere Wirkung als NDS (25 Å²) (siehe Abb. 3 und 6). Aber die kationischen Detergentien verhalten sich ganz anders, und zwar ist DAC (25 Å²) wenig intensiv wirkend als OTAC (49 Å²) (siehe Abb. 7 und 8), vielleicht wegen des Unterschiedes der Detergentmolekül-Länge. Wir haben auch bestätigt, daß NDS und DAC nicht die gleiche Wirkung zeigen, trotz ihres gleichen Querschnitts (siehe Abb. 3 und 8).

Wenn PVA oder PVAZ im Wasser eine Adsorptionsselektivität besäße, könnte man diesen Unterschied ohne weiteres erklären, aber nach Sheppard und seinen Mitarbeitern (19) ist die Adsorption von PVA an AgBr-Sol unabhängig von der Art der Ladung des Sols, also PVA zeigt eine Adsorptionsselektivität weder für Kationen noch für Anionen.

Wir können also noch nicht entscheiden, ob der Unterschied der Wirkung zwischen NDS und DAC auf ihrer Bindungsfähigkeit zu den Polymeren (8, 15) beruht oder durch ihren Bindungszustand an das Polymere oder etwa von der elektrischen Aktivität verursacht wird. Im allgemeinen nimmt die Äquivalentleitfähigkeit der Mizellenlösung über dem CMC merklich ab, und diese Tendenz ist auffallender bei DAC als bei NSD oder Kalium-Laurat trotz der fast gleichen effektiven Moleküllänge (4, 5, 20, 21). Diese Erscheinung sollte die Abstossung zwischen den an das Polymere gebundenen Detergentionen beeinflussen, welche also die Entknäuelungsneigung des Polymeren entscheidet.

Daß das Solubilisationsgleichgewicht von PVA und OTAC (Abb. 2) zur Einstellung so lange Zeiten braucht, kommt vielleicht von der sekundären Adsorption von Detergent (22) an PVA her.

Wie schon erwähnt, ist die Viskosimetrie allein nicht zureichend für die quantitative Erklärung der wechselseitigen Wirkung zwischen synthetischen Polymeren und Detergent. Für weitere Versuche müssen wir die Einführung der anderen, für Protein angewandten quantitativen Forschungsmethoden wie Dialysegleichgewicht (23), Kalorimetrie (24) und Elektrophorese (25, 26) ins Auge fassen.

Herrn Prof. Dr. N. Sata schulde ich größten Dank für seine anregende und fördernde Anteilnahme an meiner Untersuchung.

Den Herren J. Hino (Morimata GmbH), S. Sakamoto, K. Watanabe und Y. Namba (Nippon Yusi GmbH) bin ich für die Überlassung der Versuchsmaterialien zu verbindlichem Dank verpflichtet.

Diese Untersuchung wurde zum Teil auf Kosten der Ausgaben des Unterrichtsministeriums für wissenschaftliche Forschung ausgeführt.

Zusammenfassung

Die Wechselwirkung zwischen synthetischen Polymeren (Polyvinylalkohol und Polyvinylazetat) und Detergentien (anionisch, kationisch und nichtionisch) wurde viskosimetrisch untersucht. Die Wirkung ist spezifisch je nach der Natur der Detergentien. Diese Wirkung ist ähnlich der Detergentwirkung auf Protein, worauf besonders hingewiesen sei.

Literatur

1) Sata N. und S. Saito, Kolloid-Z. **128**, 154 (1952); Korr. ibid. **129**, 147 (1952).
2) Putman F. W., Advances in Protein Chemistry. **4**, 79 (1948).
3) Haurowitz F., Chemistry and Biology of Proteins. 186 (New York 1950).
4) Lottermoser A. und F. Püschel, Kolloid-Z. **63**, 175 (1933).
5) Ralston A. W. und D. N. Eggenberger, J. Am. Chem. Soc. **70**, 436 (1948).
6) Grieger P. F. und C. A. Kraus, ibid. **70**, 3803 (1948).
7) Sata N. und K. Tyuzyo, Vortrag in der 6. Jahresversammlung der Chemical Society of Japan in Kioto (April 1953).
8) Klotz I. M. und J. Ayers, Disc. Farad. Soc. **13**, ‚The Physical Chemistry of Proteins' 189 (1953).
9) Harrap B. S. und J. H. Schulman, ibid. **13**, 197 (1953).
10) Pankhurst K. G. A., Research 'Surface Chemistry' s. 109 (London 1949).
11) Luck G. M., Disc. Farad. Soc. **6**, 'Lipo-proteins' 44 (1949).
12) Klotz I. M. und R. K. Burkhard, J. M. Urqhart, J. Am. Chem. Soc. **74**, 202 (1952).
13) Karush F., J. phys. Chem. **56**, 70 (1952).
14) Pankhurst K. G. A., Disc. Farad. Soc. **6**, 'Lipo-Proteins' 52 (1949).
15) Klotz I. M., E. W. Gelswitz und J. M. Urquhart, J. Am. Chem. Soc. **74**, 209 (1952).
16) Harris I. I., K. G. A. Pankhurst und R. C. M. Smith, Trans. Farad. Soc. **43**, 506 (1947).
17) Karush F., J. Am. Chem. Soc. **76**, 2705 (1950).
18) Caryl C. R., Ind. Eng. Chem. **33**, 731 (1941).
19) Sheppard S. E., A. S. O'Brien und G. E. Beyer, J. coll. Sci. **1**, 213 (1946).
20) Klevens H. B., Kolloid-Z. **128**, 61 (1952).
21) Klevens H. B., J. Chim. physique **49**, 15 (1952).
22) Haurowitz F., Disc. Farad. Soc. **6**, 'Lipo-Proteins' 58 (1949).
23) Klotz I. M., F. A. Walker und R. P. Pivan, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1486 (1946).
24) Goddard E. D. und B. A. Pethica, J. Chem. Soc. **1951**, 2659.
25) Smith R. E. und D. R. Briggs, J. phys. colloid Chem. **54**, 33 (1950).
26) Alberty R. A. und H. H. Marvin, ibid., **54**, 47 (1950).

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Röntgenkleinwinkeluntersuchungen an dichtgepackten kolloiden Systemen

Von L. Kahovec, G. Porod und H. Ruck

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Juli 1953)

Einleitung

Präparate mit Inhomogenitäten in kolloiden Dimensionen erzeugen bei Durchstrahlung mit geeignetem Röntgenlicht eine Beugungserscheinung bei kleinen Winkeln, die als Röntgenkleinwinkelstreuung bezeichnet wird. Die historische Entwicklung der Kleinwinkelforschung ist bereits mehrfach dargestellt worden (1), so daß wir uns hier mit kurzen Hinweisen begnügen können. Durch die Arbeiten von A. Guinier (2), O. Kratky (3), C. G. Shull und L. C. Roess (4), den einen von uns (5) u. a. wurde der Spezialfall verdünnter Systeme soweit theoretisch geklärt, daß es in diesem Fall möglich ist, aus der Kleinwinkelstreuung auf Größe und Form von kolloiden Teilchen in verdünnter Lösung zurückzuschließen. Weit größere Schwierigkeiten bieten dichtgepackte kolloide Systeme (Gele, Pulver u. dgl.), weil hier die wechselseitige Interferenzwirkung der Teilchen berücksichtigt werden muß, worauf besonders O. Kratky (6) hingewiesen hat, und

weil andrerseits bei vielen kolloiden Strukturen eine Unterscheidung von Einzelteilchen nicht ohne Willkür möglich ist. Für diesen Fall wurde von dem einen von uns eine Theorie (7) entwickelt, die gewisse, teilweise allerdings recht unanschauliche Daten aus der Kleinwinkelstreuung zu gewinnen gestattet. Andrerseits konnte diese Möglichkeit erst fruchtbar werden, als es den anderen von uns (8) gelang, die Aufnahmetechnik unter Verwendung eines Zählrohres so weit zu verbessern, daß die Streuintensität mit hinreichender Genauigkeit bis zu genügend kleinen Winkeln vermessen werden kann. Die vorliegende Arbeit bringt die ersten Ergebnisse der so ermöglichten Untersuchungen an einigen kolloiden Präparaten, die verschiedenen Gebieten entnommen wurden, um den Anwendungsbereich der Methode zu prüfen.

I. *Theoretische Grundlagen*

Die Grundlagen für die Auswertungsmethode in dieser Arbeit bildet im wesentlichen eine theoretische Untersuchung des einen von uns (7). Wir brauchen hier nur die zur Anwendung kommenden Punkte zu wiederholen. Es ist vielleicht gut, zunächst festzustellen, welche Aussagen man überhaupt von der Kleinwinkelstreuung ohne zusätzliche Kenntnisse oder Hypothesen erwarten kann. Im wesentlichen sind es zwei Umstände, die man hier im Auge behalten muß:

1. Die Kleinwinkelstreuung ist grundsätzlich unendlich vieldeutig, d. h. es gibt unendlich viele kolloide Systeme, die ein identisches Beugungsbild liefern (meist hat man allerdings gute Gründe, einen ganz bestimmten Fall anzunehmen). Daraus folgt, daß die Kleinwinkelstreuung nur Parameter liefern kann, die allen diesen „streuungsäquivalenten" Systemen gemeinsam sind.

2. Es gilt auch für die Beugung von Röntgenstrahlen das Reziprozitätsgesetz der Optik (Babinetsches Theorem), d. h. das Beugungsbild ändert sich nicht, wenn das Dispersionsmittel und die disperse Phase vertauscht werden. Daraus geht hervor, daß nur solche Parameter der Kleinwinkelstreuung hypothesenfrei entnommen werden können, die entweder beiden Phasen gemeinsam sind (wie z. B. die innere Oberfläche) oder von beiden Phasen symmetrisch abhängen.

Die Auftragung der Streuintensität gegen den Streuwinkel Θ bzw. eine dazu proportionale Größe wollen wir als Streukurve bezeichnen. Dabei soll im folgenden immer vorausgesetzt sein, daß die Streuung in üblicher Weise durch einen spaltförmig ausgeblendeten Primärstrahl erzeugt wird. Die dadurch bewirkte „Spaltverschmierung" (3, 9) kann streng theoretisch behandelt werden und ist bei allen Formeln dieser Arbeit bereits berücksichtigt.

Für die theoretische Behandlung eignet sich als Abszisse am besten die Variable $s = 2\pi\Theta/\lambda$ (λ = Wellenlänge). Die Streuintensität I hängt von verschiedenen Faktoren, wie der Elektronendichtendifferenz, den Abmessungen des Primärstrahls und des Präparates usw. ab. Um die Kolloidstruktur für sich untersuchen zu können, muß die Streukurve zunächst auf einen Normalzustand $\bar{I}$ reduziert werden, in dem alle anderen intensitätsbestimmenden Faktoren auf gleichen Wert gebracht sind. Für diese reduzierte Streukurve (loc. cit. (7) mit $\hat{\varphi}$ bezeichnet) ergibt die Theorie, daß unter sehr allgemeinen Voraussetzungen unabhängig von der zugrundeliegenden Struktur das folgende Integral

$$\text{Invariante: } q = \int_0^\infty \bar{I} s ds = 4\pi^2 \qquad [1]$$

einen konstanten Wert hat.

Wenn wir daher an der experimentellen Streukurve das entsprechende Integral (durch graphische Integration) $= Q$ bilden und die Kurve mit $4\pi^2/Q$ multiplizieren, haben wir die notwendige Reduktion durchgeführt. Wir werden davon allerdings erst in den Endformeln Gebrauch machen.

Außer der eben genannten besitzen die Streukurven noch eine Reihe weiterer allgemeiner Eigenschaften. Zunächst ist festzustellen, daß auch hier wie immer bei Streuproblemen die Winkelausdehnung der Streukurve der Größe der beugenden Teilchen umgekehrt proportional ist, d. h. wenn wir uns die kolloide Struktur z. B. um einen Faktor zwei vergrößert denken, würde sich die Form der Streukurve nicht ändern, sondern nur eine Schrumpfung auf die Hälfte in der Abszisse eintreten. Es muß daher möglich sein, ein Maß für die Größe der kolloiden Inhomogenitäten abzuleiten. Nun ist aber klar, daß dies im allgemeinsten Fall nicht in so spezieller Weise wie etwa durch Angabe eines Teilchendurchmessers o. dgl. erfolgen kann. Es wird sich vielmehr nur um einen statistischen Mittelwert handeln können, der ohne genauere Bestimmung der Kolloidstruktur notwendig etwas unan-

schaulich bleiben muß. Ein solcher Mittelwert, der leicht aus der Streukurve gewonnen werden kann, ist die charakteristische Länge l_c oder der Kohärenzbereich, wie wir im folgenden sagen wollen. Die Bedeutung dieser Größe wurde loc. cit. näher ausgeführt und soll hier nur kurz wiederholt werden.

Jedes System wird hinsichtlich seiner Streuung durch eine mittlere Streumassenverteilung in der Umgebung eines Systempunktes, die Charakteristik beschrieben. Das läuft im wesentlichen darauf hinaus, daß wir einen Ersatzkörper mit stetig veränderlicher Dichte angeben können, der dieselbe Streuung liefert wie das betrachtete kolloide System. Der Kohärenzbereich l_c ist definiert als die integrale Breite der Charakteristik, d. h. sozusagen als mittlerer Durchmesser des Ersatzkörpers (nicht in streng mathematischem Sinn). Zufolge dieser Definition ist er keineswegs an das Vorliegen von isolierten Teilchen gebunden und auch, falls solche vorhanden sind, nicht mit deren Durchmesser identisch. In einem verdünnten System, bestehend aus lauter identischen Kugeln, würde z. B. l_c 3/4 des Kugeldurchmessers betragen. Es kommt aber nicht nur auf Größe und Gestalt der Teilchen, sondern auch auf ihre Anordnung an. Würden im betrachteten Beispiel die Kugel Aggregate („clusters") bilden, so würden praktisch diese als streuende Teilchen wirken, was in einer entsprechenden Vergrößerung des Kohärenzbereiches zum Ausdruck kommen müßte.

Die Bestimmung von l_c ist in einfacher Weise aus der integralen gestreuten Energie e möglich:

$$e = \int_0^\infty \bar{I} ds; \; l_c = 2e/q; \qquad [2]$$

Eine nähere Diskussion des Streukurvenverlaufes zeigt, daß dieser sich ganz allgemein mit zunehmendem Streuwinkel asymptotisch einem Ast $\sim s^{-3}$ nähern muß. Dieses Verhalten ist allerdings nur dann mit merklicher Intensität zu erwarten, wenn eine körnige Struktur vorliegt. Bei faseriger oder blättriger Struktur durchläuft die Streukurve vorher einen flacheren Ast und erreicht normalerweise den Auslauf erst bei so großen Winkeln und mit so kleiner Intensität, daß er durch die Messung nur mehr schwer erfaßt werden kann. Das normale Verhalten vorausgesetzt, muß also die Streukurve, mit s^3 durchmultipliziert, einem konstanten Endwert a zustreben. Dieser steht in einem einfachen Zusammenhang mit der inneren Oberfläche O und der gleich näher zu erläuternden reduzierten Länge l_r:

$$a/q = 0/4 \; Vww' = 1/l_r = 0_r/4w' \qquad [3]$$

Hierin bedeuten V das durchstrahlte Volumen und w bzw. w' $(=1-w)$ den Volumanteil der dispersen Phase bzw. des Dispersionsmittels. Bei Kenntnis dieser letzteren Größen kann also die relative innere Oberfläche $O_r = O/Vw$ (pro ccm disperser Phase) bestimmt werden. Die spezifische innere Oberfläche O_{sp} (pro g disperser Phase) ergibt sich durch Division von O_r durch die Dichte d der dispersen Phase.

Wie eine hier nicht näher auszuführende statistische Betrachtung zeigt, hängt die relative innere Oberfläche ganz allgemein eng mit einer mittleren Länge $\bar{l} = 4/O_r$ zusammen, die folgende Bedeutung hat. Wenn wir uns das kolloide System in allen Richtungen regellos von Strahlen durchschossen denken, dann werden dabei aus der dispersen Phase Strecken wechselnder Länge herausgeschnitten. Das Zahlenmittel dieser Strecken ist identisch mit $\bar{l}$ und bildet offenbar ein Maß für die Ausdehnung der Inhomogenitäten, weshalb wir es als Inhomogenitätsbereich bezeichnen wollen. Zu seiner Bestimmung brauchen wir den Auslauf der Streukurve und den Volumanteil w. Natürlich läßt sich in ganz analoger Weise auch ein Inhomogenitätsbereich $\bar{l}'$ für das Dispersionsmittel angeben. Der reduzierte Inhomogenitätsbereich l_r in Formel [3] ist symmetrisch aus $\bar{l}$ und $\bar{l}'$ gebildet, u. z. in derselben Weise wie die reduzierte Masse in der Mechanik:

$$1/l_r = 1/\bar{l} + 1/\bar{l}'; \; l_r = \bar{l}w' = \bar{l}'w = 4Vww'/0 = q/a \qquad [4]$$

Nach dieser Definition wird l_r in verdünnten Systemen gleich dem Inhomogenitätsbereich der verdünnten Phase und bei etwa gleichem Volumanteil und $\bar{l}$ beider Phasen etwa gleich $l/2$.

Wir haben früher den Kohärenzbereich l_c eingeführt und wollen ihn nun mit l vergleichen. Man erkennt, daß beide Größen ihrer Bedeutung nach verwandt sind, aber keineswegs gleichgesetzt werden dürfen. Ja, es gibt nicht einmal eine allgemeine Relation, um eine auf die andere umzurechnen. Während nämlich der Inhomogenitätsbereich eine rein geometrische Eigenschaft der zusammenhängenden Bereiche ist, hängt der Kohärenzbereich auch noch von der

Anordnung wesentlich ab. Er erfaßt sozusagen alles das als Teilchen, was bei der Streuung interferenzmäßig zusammenwirkt, ob es nun materiell zusammenhängt oder nicht. Das Verhältnis $l_c:l_r$ ist charakteristisch für die Struktur des ganzen Systems. Wir führen daher — mit einem willkürlichen Faktor 2 — eine Strukturkennziffer f ein:

$$f = l_c/2l_r = ae/q^2 \qquad [5]$$

Diese Strukturkennziffer kann qualitativ als ein Maß für die Unregelmäßigkeit und Einseitigkeit der kolloiden Verteilung betrachtet werden. Bei einem verdünnten System identischer Kugeln wird f etwa gleich 1/2. Clusterbildung, Schwankungen der Teilchengrößen und Abweichungen von der Kugelgestalt bewirken eine Erhöhung der Kennziffer, so daß man bei körniger Struktur im allgemeinen $f = 1$ oder etwas darüber erwarten kann. Wesentlich größere Werte von f deuten auf faserige oder blättrige Struktur hin. Leider ist, wie schon eingangs gesagt, die Auswertung der Kleinwinkelstreuung nicht eindeutig. Auch die Strukturkennziffer gibt demnach nur einen recht summarischen Hinweis und kann daher weniger zur definierten Charakterisierung als zum Vergleich sonst ähnlicher Präparate herangezogen werden.

Die praktische Auswertung der Kleinwinkelstreuung verläuft nun wie folgt. Wir erhalten die gestreute Intensität in Form von Stoßzahlen oder anderen beliebigen Einheiten. Die Entfernung von der Primärstrahlmitte wird im allgemeinen durch irgendeine dem Streuwinkel proportionale Größe x (sei es die Verschiebung des Zählrohrs oder die Entfernung auf einer Photometerkurve) gemessen werden. Zweckmäßig belassen wir x als Abszisse der Streukurve, müssen aber den Umrechnungsfaktor p ($s = px$) bestimmen. Dann wird zunächst die Streukurve doppelt logarithmisch aufgetragen. Aus dem so erhaltenen Diagramm ersieht man sofort, ob der Ast x^{-3} erreicht wird (Gerade mit der Neigungstangente 3) und ob daher eine Bestimmung der inneren Oberfläche möglich ist. Außerdem gibt der Kurvenverlauf bereits einen Hinweis auf die Struktur des kolloiden Systems. Ein flaches Mittelstück deutet auf Stäbchen- oder Blättchencharakter, ein übermäßig starker Anstieg gegen den Primärstrahl zu auf Clusterbildung. Als nächstes bilden wir analog e, q, a die Größen E, Q, A:

$$E = \int_0^\infty I dx;\ Q = \int_0^\infty I x dx;\ A = \lim_{x \to \infty} (Ix^3); \qquad [6]$$

woraus wir unter Anwendung der vorstehenden Formeln die innere Oberfläche, den Kohärenz- und Inhomogenitätsbereich und die Strukturkennziffer berechnen können:

$$O_r = 4pw'.\ A/Q;\ l = 4/O_r;\ l_c = 2E/Qp;\ f = AE/Q^2 \qquad [7]$$

Falls eine direkte Bestimmung der inneren Oberfläche nicht möglich ist, können wir einen größenordnungsmäßig richtigen Wert erhalten, indem wir die Strukturkennziffer schätzen und auf A zurückrechnen.

II. Apparatives

Die für die Messungen verwendete Apparatur und das Meßverfahren selbst sind bereits a. a. O. (8) ausführlich beschrieben, so daß wir uns hier auf die wesentlichsten Angaben beschränken können.

Verwendet wurde Cu-K_α-Strahlung, die mit einem Steinsalzkristall monochromatisiert und durch zwei Spaltblenden von 0,03 mm Weite strichförmig ausgeblendet wurde. Als Anzeigegerät diente ein Zählrohr, das im Abstand von 254 mm vom Präparat in großen Schritten von 1/8 mm mit Feineinteilung normal zur Strahlrichtung verschoben werden konnte. Die Zahl dieser Schritte dient im folgenden als Abszisse x. Es ergibt sich daher ein Umrechnungsfaktor $p = 2\pi/\lambda.8.254 = 2{,}008 \cdot 10^5$. Als Ordinate wird die Stoßzahl/min verwendet. Da die Intensität gegen den Primärstrahl zumeist sehr stark ansteigt, mußte sie dort durch eingelegte Al-Folien geschwächt werden, wobei der Schwächungsfaktor jeweils durch eine Vergleichsmessung an derselben Stelle bestimmt wurde. Die unvermeidliche Blendenstreuung wurde durch die a.a.O. beschriebene Differenzmethode eliminiert. Auf diese Weise konnte eine Auflösung bis zu etwa 3000 Å erreicht werden.

Da die Differenzmethode eine besonders sorgfältige Justierung des Präparates verlangt, ist die Verwendung von Markkapillaren ungünstig. Hier bewährte sich die von dem einen von uns mit E. Treiber (10) entwickelte Röntgenküvette. Besonders stark absorbierende Substanzen geben in der Küvette zu geringe Intensität. Sie wurden daher mit Ultraschall in Paraffin suspendiert, dann Pastillen gepreßt und diese in gleicher Weise wie die Küvette verwendet. Probeversuche mit TiO_2 erwiesen die Unbedenklichkeit des letzteren Verfahrens. Die Streukurven der reinen Substanz und der in Paraffin eingebetteten unterscheiden sich praktisch nicht.

III. Experimentelle Ergebnisse

Unter Berücksichtigung der Apparatekonstanten geht [7] über in die endgültigen Auswertungsformeln:

$$O_r = 80{,}3w'A/Q\ \mathrm{m^2/ccm};\ O_{sp} = O_r/d\ \mathrm{m^2/g};$$
$$\bar{l} = 40000/O_r = 498Q/Aw'\ \text{Å};\ l_c = 996E/Q\ \text{Å};\ f = EA/Q^2. \qquad [8]$$

Die Anwendbarkeit dieser Formeln wurde an zahlreichen Präparaten erprobt. Als Musterbeispiel einer normalen Gelstruktur

kann das Xylan (aus Buchenholz) betrachtet werden*). Die Streukurve in Abb. 1 zeigt sehr schön das von der Theorie geforderte

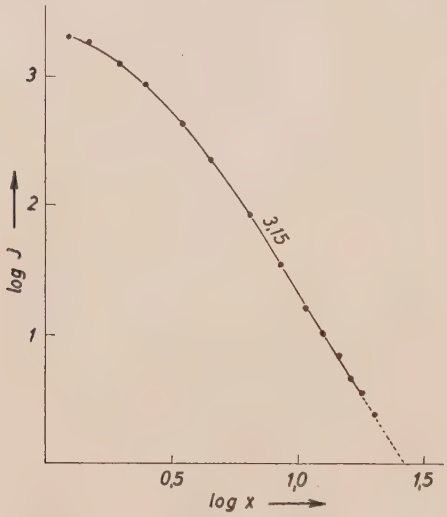


Abb. 1. Streukurve von Buchenxylan

Auslaufen in die dritte Potenz. Die Kurve läßt keine strukturellen Besonderheiten erkennen. Die Werte sind:

Xylan: $E = 8{,}6$; $Q = 12{,}0$; $A = 22{,}0$; $w = 0{,}109$; $d = 1{,}55$
$O_r = 131$ m²/ccm; $O_{sp} = 84{,}5$ m²/g;
$\bar{l} = 305$ Å; $l_c = 695$ Å; $f = 1{,}31$. [9]

Dieser Befund steht im Einklang mit der elektronenmikroskopischen Aufnahme (Abb. 2), die eine körnige Struktur mit häufig

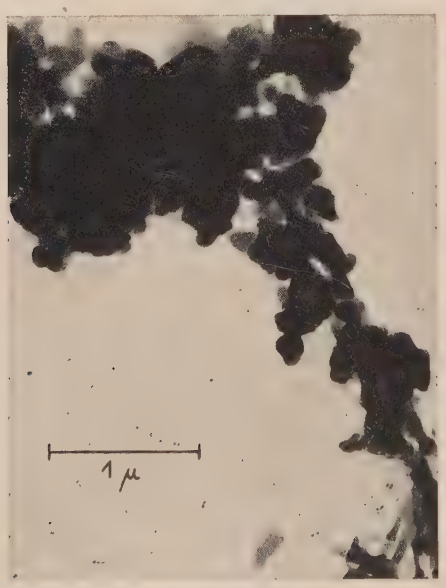


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Buchenxylan

*) Für die Überlassung von reinstem Buchen-Xylan sind wir Herrn Doz. Dr. E. Treiber und Dr. W. v. Felbinger zu Dank verpflichtet.

etwas länglichen Teilchen der Größenordnung 1000 Å erkennen läßt.

Ein ähnlich einfacher Fall liegt vor beim nächsten Präparat, einem Naphthalinruß. Wieder folgt die Kurve (Abb. 3) zum großen Teil der dritten Potenz. Ein leichtes Aufbiegen bei kleinen Winkeln deutet auf das Vorhandensein größerer Aggregate.

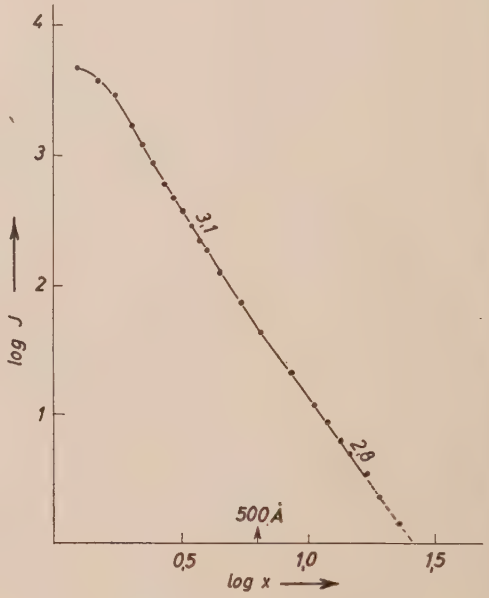


Abb. 3. Streukurve von Naphthalinruß

Naphthalinruß: $E = 8{,}9$; $Q = 14{,}4$; $A = 12{,}6$; $w = 0{,}12$; $d = 2{,}25$;
$O_r = 62$ m²/ccm; $O_{sp} = 27{,}5$ m²/g;
$\bar{l} = 650$ Å; $l_c = 600$ Å; $f = 0{,}51$ [10]

Auffällig ist hier der kleine Wert der Strukturkennziffer, der auf sehr regelmäßigen, etwa kugeligen Bau der Teilchen hinweist. Diese Aussage wird durch das Elektronenmikroskop voll bestätigt, das kleine Kugeln in der Größenordnung von 1000 Å, aber auch wesentlich größere ebenfalls kugelige Aggregate zeigt. Diese letzteren, die wir schon aus der Form der Streukurve erschließen konnten, kommen im Kohärenzbereich nicht voll zur Geltung, offenbar infolge der Schwierigkeit der Extrapolation zum Winkel 0. Um auch sehr große Teilchen quantitativ zu erfassen, wäre eben eine noch größere Auflösung der Kamera erforderlich. Jedenfalls wird aber die Größenordnung der aufbauenden Teilchen richtig geliefert.

Der Kurventyp von Abb. 3 scheint bei pulverigen Substanzen sehr häufig zu sein. Abb. 4 zeigt die logarithmischen Streukurven von zwei Nickelhartmetallpulvern,

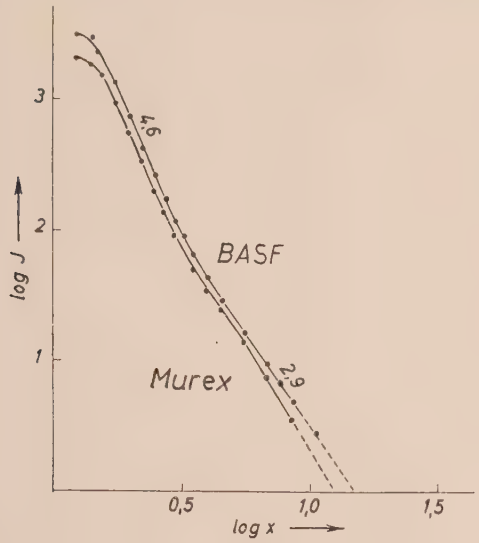


Abb. 4. Streukurven von zwei Nickelpulvern

die uns freundlicherweise von Herrn Prof. G. Hüttig, TH Graz, zur Verfügung gestellt wurden und die nach ihrer Lieferfirma mit Murex (England) und BASF (Deutschland) bezeichnet werden sollen. Die beiden Pulver, die nach Herstellung und sonstigen Eigenschaften fast identisch sind, unterscheiden sich sehr in ihrer Eignung als Elektromagnetmaterial. Es war daher von Interesse, auch die Kleinwinkel-Methode zu ihrer Untersuchung heranzuziehen. Da Nickel die Cu-Strahlung sehr stark absorbiert, wurden die Pulver in Paraffin eingebettet und in Pastillenform untersucht. Die beiden Streukurven zeigen keinen wesentlichen Unterschied im Verlauf, liefern daher auch praktisch dieselben Parameter, nur liegt die Intensität des BASF-Pulvers etwa 20 % höher als die von Murex. Durch zahlreiche Wiederholungen wurde dieser Unterschied als reell sichergestellt und gleichzeitig die gute Reproduzierbarkeit der Streukurven bewiesen. Die Erklärung dieses Intensitätsunterschiedes bei sonst gleichen Präparaten bietet einige Schwierigkeiten. Die Möglichkeit einer Konzentrationsverschiedenheit der beiden Pastillen wurde sorgfältig geprüft und kann ausgeschieden werden. Es bleibt eigentlich nur die Annahme einer Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung. Da bei der Cu-Strahlung gerade zwischen Co und Ni eine Absorptionskante liegt, könnte eine geringe Beimengung von Co oder Fe bei Murex eine erhebliche Schwächung der Intensität hervorrufen. Doch wurde diese Frage nicht weiter verfolgt. Die Werte sind:

Ni-Pulver: $E = 7{,}63$; $Q = 6{,}05$; $A = 2{,}41$; $w = 0{,}022$; $d = 8{,}8$;
$O_r = 31{,}3\ \mathrm{m^2/ccm}$; $O_{sp} = 3{,}56\ \mathrm{m^2/g}$;
$l = 1280$ Å; $l_c = 1260$ Å; $f = 0{,}503$. [11]

Bezüglich der Sicherheit dieser Werte ist hier dasselbe zu sagen wie beim Naphthalinruß. Die aus der Kurvenform zu ersehenden Überaggregate können infolge der Unsicherheit des innersten Kurventeils nicht ganz erfaßt werden. Hier bildet das Elektronenmikroskop eine wertvolle Ergänzung. Abb. 5 zeigt nach Präparierung

Abb. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahme des Nickelpulvers BASF, mit Kieselsäure präpariert

mit Kieselsäure sehr deutlich die großen Klumpen, während die Kleinwinkel-Methode mehr auf die kolloide Feinstruktur anspricht.

Als weiteres Beispiel für die Streukurven von Pulvern möge das Diagramm von $Ni(OH)_2$ und Co_3O_4 dienen (Abb. 6). Eine nähere Auswertung wurde nicht unternommen, da an beiden Substanzen nur die Tatsache interessierte, daß sie eine sehr intensive Kleinwinkelstreuung geben, obwohl es sich nicht um kolloide Stoffe im üblichen Sinn handelt. Es sollte damit die Möglichkeit ihrer Verwendung für das Filterdifferenzverfahren (11) untersucht werden.

Von mehr technischem Interesse war eine Untersuchung an verschiedenen Titandioxyden. Diese dienen in der Zellwolleindustrie als Mattierungsmittel und spielen bei der Lichtschädigung der Zellulose eine schädliche Rolle. Drei Pulver mit genau be-

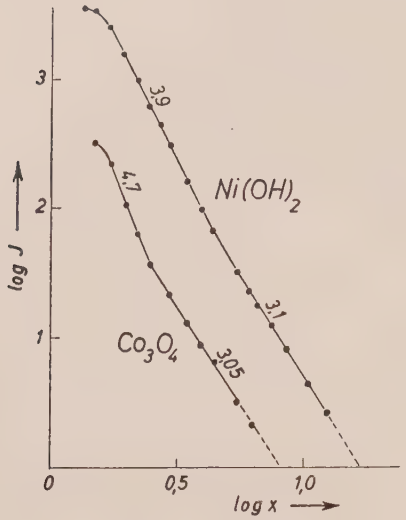


Abb. 6. Streukurven von $Ni(OH)_2$ und Co_3O_4

kannten technischen Eigenschaften wurden vermessen, nämlich:

Nr. 18 (Anatas) starke Lichtschädigung
Nr. 30 (Rutil) schwache Lichtschädigung
Degussa (Rutil) schwache Lichtschädigung (feinkörnig)

Sie wurden in Form von Paraffinpastillen mit je 10 % TiO_2-Gehalt untersucht. Abb. 7 zeigt die logarithmischen Streukurven. Es

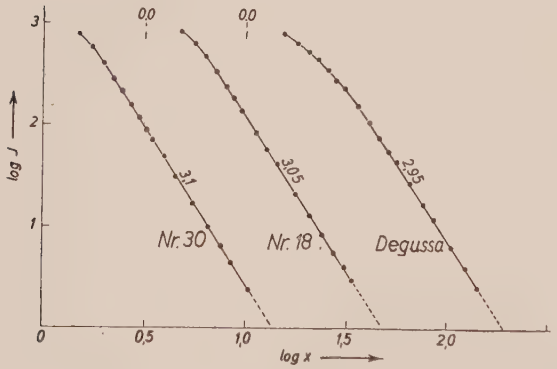


Abb. 7. Streukurven von drei TiO_2-Pulvern. Die Abszissen sind jeweils um 0,5 verschoben

lassen sich daraus keine strukturellen Besonderheiten entnehmen. Nur die Feinkörnigkeit des Degussa-Präparates ist am frühen Umbiegen der Kurve zu erkennen. Es ergaben sich folgende Werte:

$w = 0{,}022$; $d = 3{,}5$.

Nr. 18: $E = 5{,}23$; $Q = 2{,}20$; $A = 3{,}8$;
$O_{sp} = 39\ m^2/g$; $\bar{l} = 300$ Å; $l_c = 2370$ Å;
$f = 4{,}1$;

Nr. 30: $E = 4{,}02$; $Q = 1{,}8$; $A = 3{,}2$; [12]
$O_{sp} = 40\ m^2/g$; $\bar{l} = 290$ Å; $l_c = 2230$ Å;
$f = 4{,}0$;

Degussa: $E = 4{,}56$; $Q = 3{,}51$; $A = 7{,}3$;
$O_{sp} = 47\ m^2/g$; $\bar{l} = 240$ Å; $l_c = 1300$ Å;
$f = 2{,}7$.

Diese Befunde lassen keinen wesentlichen Zusammenhang zwischen der Lichtschädigungswirkung und der Kolloidstruktur erkennen. Die von der Industrie angegebene Feinkörnigkeit des Degussaproduktes ist zu erkennen, aber nicht sehr ausgeprägt. Die Strukturkennziffer deutet darauf hin, daß es sich mehr um eine Gleichmäßigkeit der Teilchen als um eine wirkliche Feinheit handelt.

Die bisher besprochenen Substanzen zeigten im großen und ganzen ein Verhalten, wie es für körnige Strukturen von der Theorie gefordert wird. Wie schon im ersten Abschnitt ausgeführt, ist bei faseriger oder blättchenhafter Struktur ein flacherer Verlauf der Streukurve zu erwarten, wobei der Auslauf mit der dritten Potenz sich unter Umständen dem Nachweis entziehen kann. Ein typischer Vertreter dieser Klasse ist das Silicagel. Es wurde zunächst ein abgelegenes Präparat aus dem Institutsvorrat aufgenommen (Abb. 8, Kurve 1). Die erhaltene Stufenkurve läßt sich qualitativ zwanglos durch

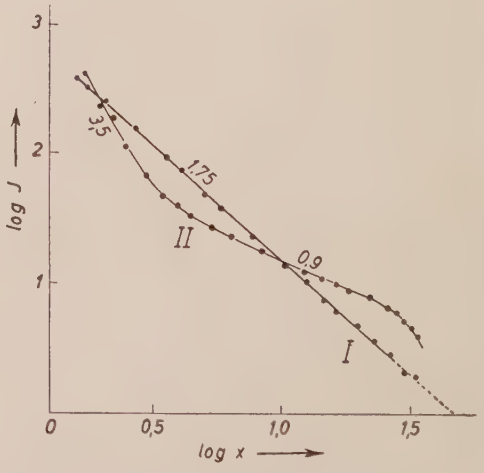


Abb. 8. Streukurven von Silicagel
I = frisch gefällt und getrocknet — II = alt

die Überlagerung zweier verschiedener Strukturen deuten (grobe körnige Aggregate (der steile Innenteil) und feinere blättchenartige oder netzartige Bereiche (der flache Außenteil). Die Inhomogenität

der Struktur wurde auch durch das Elektronenmikroskop bestätigt. Da die grobkörnige Struktur vermutlich erst durch die Alterung entsteht, lag es nahe, auch ein frisch hergestelltes Gel zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde das alte Silicagel in Natronlauge gelöst, mit HCl gefällt und nach gründlichem Waschen zwei Stunden bei 150° getrocknet. In der neuen Streukurve (Kurve 2 in Abb. 8) ist keine Andeutung einer strukturellen Inhomogenität mehr festzustellen. Eine genauere Auswertung der Neigungstangente von 1,75 ist bei dem derzeitigen Stand der Theorie leider nicht möglich, wir müssen uns daher mit der qualitativen Aussage begnügen, daß in dem umgefällten Gel nur mehr einheitliche Gebilde, entweder Blättchen oder ein Netzwerk, vorliegen.

Ein der Alterung ähnlicher Effekt kann auch durch Erhitzen hervorgerufen werden. Abb. 9 zeigt die Streukurven nach dem Erhitzen des umgefällten Gels bei 700°. Man

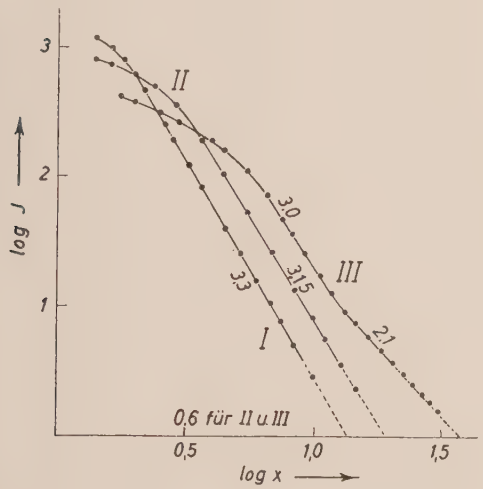


Abb. 9. Streukurven von frisch gefällter Kieselsäure, bei 700° C getrocknet, I = 15 min — II = 1 h — III = 6 h

kann die schrittweise Veränderung deutlich verfolgen. Nach 15 min haben sich zum Teil schon kleinere Körner gebildet. Das weitere Erhitzen bewirkt das Verschwinden der Feinstruktur und eine Vergröberung der Körner, d. h. die globularen Bereiche bakken immer mehr zusammen. Parallel dazu geht eine Veränderung der Kristallstruktur, die durch Debye-Scherrer-Aufnahmen verfolgt wurde. Das normale Silicagel ist röntgenamorph. Beim Erhitzen treten immer mehr die Linien des Hochkristobalits hervor. Dieses Verhalten ist durchaus normal.

In diese Untersuchungsreihe gehört auch noch das Linde-Silicagel*), das durch Verbrennung siliciumorganischer Verbindungen erhalten wird und daher eine besonders große innere Oberfläche besitzt. Sie wurde nach Angabe von Haul nach BET zu 310 m²/g bestimmt. Die Kleinwinkel-Untersuchung (Abb. 10) lieferte folgende Werte:

Linde-Silicagel: $E = 8{,}23$; $Q = 13{,}11$; $A = 76{,}0$;
$w = 0{,}027$; $d = 2{,}2$; [13]
$O_r = 453$ m²/ccm; $O_{sp} = 206$ m²/g;
$\bar{l} = 88{,}3$ Å; $l_c = 625$ Å; $f = 3{,}64$.

Der Wert für die spezifische Oberfläche liegt zwar in der richtigen Größenordnung, aber doch wesentlich zu tief. Abb. 10 zeigt,

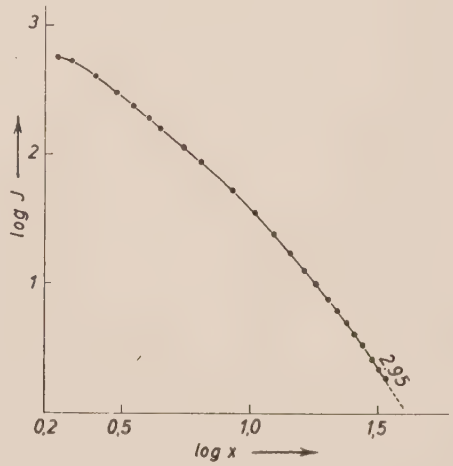


Abb. 10. Streukurve des Linde-Silicagels

daß wir uns hier an der Grenze der Möglichkeiten der verwendeten Apparatur befinden. Der Auslauf mit der dritten Potenz, aus dem die innere Oberfläche erschlossen wird, liegt hier in so geringer Intensität vor, daß eine befriedigende Genauigkeit nicht mehr gewährleistet ist. Der Kurvenverlauf selbst ist charakteristisch für eine sehr homogene, wahrscheinlich retikuläre Struktur, was auch in der hohen Strukturkennziffer zum Ausdruck kommt.

In diesem Zusammenhang sind noch einige Teilchengrößenbestimmungen an diesem Präparat nach verschiedenen Metho-

*) Für die freundliche Überlassung dieses Präparates sind wir Herrn Dr. R. A. W. Haul (National Research Laboratory, Pretoria) zu Dank verpflichtet.

den von Interesse, die wir nach einer privaten Mitteilung von Haul anführen:

a) Lichtstreuung 250 Å
b) El.-Mikroskop 50 Å
c) KW-Messungen 20—40 Å

Die zuletzt genannten Kleinwinkel-Messungen sind uns hinsichtlich der methodischen Ausführung nicht näher bekannt. Man sieht die auffallenden Unterschiede in den Ergebnissen nach verschiedenen Methoden, die zeigen, daß manchmal eine eindeutige Angabe eines Teilchendurchmessers nicht möglich ist. Wenn unsere Auffassung einer Netzstruktur stimmt, dann sind die gemessenen Teilchen eher für die verwendete Methode als für das Präparat charakteristisch.

Eine ähnliche Versuchsreihe wie oben wurde mit Aluminiumhydroxydgel durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 11 und 12 dargestellt. Im Gegensatz zum Silicagel

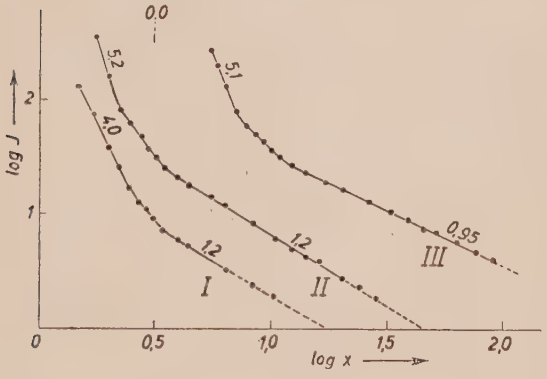


Abb. 11. Streukurven von $Al(OH)_3$. I = alt — II = frisch gefällt, bei 20° C getrocknet — III = 2,5 h, bei 120° C getrocknet. Abszisse um 0,5 verschoben

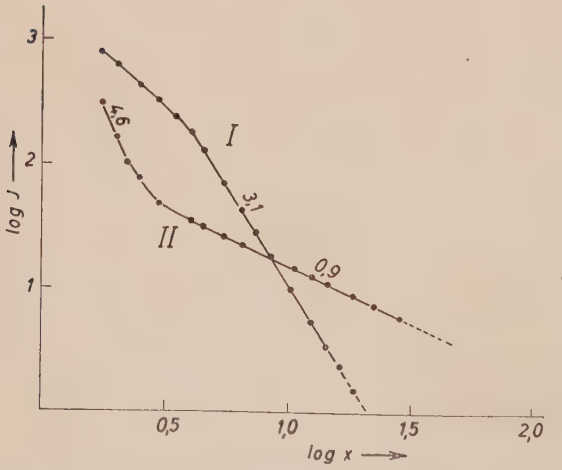


Abb. 12. Streukurven von $Al(OH)_3$, I = 10 min im Gebläse geglüht — II = 30 min bei 520° C getrocknet

finden wir hier keinen wesentlichen Unterschied zwischen dem gealterten und dem frisch gefällten Präparat. Auch beim Erhitzen auf 520° bleibt die strukturelle Inhomogenität (wahrscheinlich Blättchen mit gröberen Aggregaten) erhalten. Erst Glühen im Gebläse bei etwa 1300° bewirkt die Verwandlung in eine körnige Struktur (mit gleichzeitigem Übergang in γ-Al_2O_3). Der Unterschied im Verhalten gegenüber dem Silicagel dürfte wohl auf die Dreiwertigkeit des Al zurückzuführen sein, die eine blättrige Struktur begünstigt und im Gegensatz zum vierwertigen Si eine räumliche Vernetzung erschwert. Eine quantitative Auswertung ist bei dem vorliegenden Kurventyp schwierig und wurde nicht versucht.

Von größerem praktischen Interesse waren Untersuchungen an Tonmaterialien. In den letzten Jahren hat die technische Verwendung von Bentoniten als Adsorptionsmittel in der Industrie sprunghaft zugenommen. Bentonite sind bekanntlich Tone, die als wichtigsten Bestandteil Montmorillonit enthalten. Die Beurteilung ihrer Qualität geschieht in der Regel nach rein technischen Verfahren, da eine wissenschaftliche Prüfungsmöglichkeit bisher fehlt. Da hier die Kolloidstruktur und die innere Oberfläche jedenfalls eine wichtige Rolle spielen, kann die Kleinwinkel-Methode mit Erfolg eingesetzt werden.

Zwei Montmorillonite, die uns Herr Dr. Neuwirth vom mineralogisch-geologischen Institut der TH Graz freundlicherweise zur Verfügung gestellt hatte, wurden in der Röntgenküvette vermessen. Der eine technisch schlechte Montmorillonit stammt aus der Steiermark und ist durch einen geringen Eisengehalt schwach gelblich gefärbt. Der andere aus Ponza (Capri-Gruppe) ist vollkommen weiß und besitzt ausgezeichnete technische Eigenschaften. Eine elektronenmikroskopische Untersuchung (Abb. 13) hatte eine Verschiedenheit insofern ergeben, als das steirische Produkt auch glasig-amorphe Bereiche enthält, die dem Montmorillonit aus Ponza fehlen. Die Kleinwinkel-Untersuchung lieferte die Streukurven von Abb. 14. Der Unterschied zwischen beiden Produkten ist darin in die Augen fallend. Die quantitative Auswertung ergab folgende Daten.

Ponza: $E = 2{,}87$; $Q = 4{,}48$; $A = 28{,}5$; $w = 0{,}506$; $d = 2{,}20$;
$O_r = 258$ m²/ccm; $O_{sp} = 117$ m²/g;
$l = 155$ Å; $l_c = 637$ Å; $f = 4{,}05$; [14]

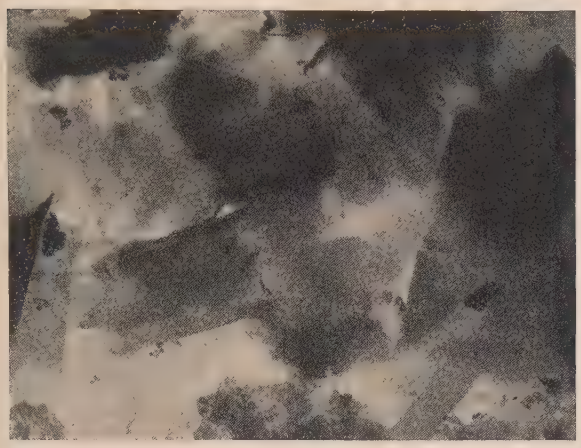


Abb. 13/I

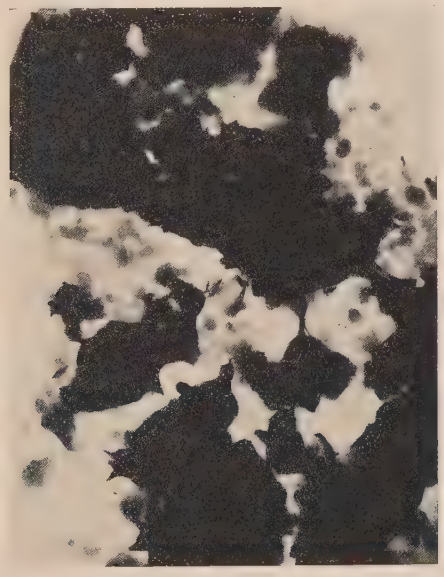


Abb. 13/II

Abb. 13. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von zwei Montmorilloniten, I = Ponza — II = Steiermark

STMK: $E = 3{,}74$; $Q = 2{,}18$; $A = 1{,}7$; $w = 0{,}50$;
$d = 2{,}20$;
$O_r = 31{,}4$ m²/ccm; $O_{sp} = 14{,}3$ m²/g;
$\bar{l} = 1270$ Å; $l_c = 1710$ Å; $f = 1{,}34$.

Die inneren Oberflächen verhalten sich demnach etwa wie 1:8. Daß ein so eklatanter Unterschied auch für die technische Qualität von maßgeblicher Bedeutung sein muß, ist wohl klar. Die nähere Betrachtung des Kurvenverlaufes lehrt, daß man bei dem steirischen Montmorillonit kaum mehr von einer Blättchenstruktur sprechen kann. Die elektronenmikroskopische Aufnahme

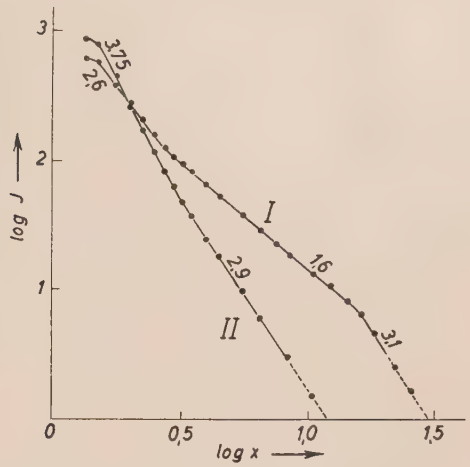


Abb. 14. Streukurven von zwei Montmorilloniten
I = Ponza — II = Steiermark

zeigt wohl Platten, deren Dicke aber etwa die halbe Breite beträgt, so daß nicht eigentlich eine flächige Ausbildung vorliegt. Dagegen deutet der flache Mittelteil der Streukurve des Montmorillonits aus Ponza zwanglos auf dünne Blättchen hin. Dieser Unterschied kommt auch in der Strukturkennziffer schematisch zum Ausdruck.

Diese Arbeit gehört zum Teil zum Thema der Dissertation des einen von uns (Ruck). Herrn Prof. Kratky sind wir für sein förderndes Interesse zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Ebenso gebührt unser Dank Herrn Dr. F. Grasenick, elektronenmikroskopische Abteilung der TH Graz, für zahlreiche Aufnahmen.

Zusammenfassung

Die Röntgenkleinwinkelstreuung gestattet auch bei dichtgepackten kolloiden Systemen eine theoretisch einwandfreie Auswertung. Es ist möglich, die innere Oberfläche sowie ein Maß für die Größe der kolloiden Inhomogenitäten zu bestimmen. Eine Strukturkennziffer und der Streukurvenverlauf geben qualitativen Aufschluß über die Struktur des Systems (strukturell homogen oder inhomogen; körnige, faserige oder blättrige Struktur). Die für die Auswertung erforderliche Auflösung und Genauigkeit werden durch eine neue Aufnahmemethode auf Zählrohrbasis gewährleistet. Zahlreiche Beispiele aus verschiedenen Gebieten, Pulver, Gele und Mineralien, illustrieren die Anwendungsmöglichkeit der Kleinwinkelmethode.

Literatur

1) Die neueste zusammenfassende Darstellung des Kleinwinkelgebietes findet man bei:

Hosemann, R., Erg. exakt. Naturwiss. **24**, 142 (1951).

Eine Literaturzusammenstellung gibt:

Yudowitch, K. L., American Crystallographic Association, Bibliography of Small Angle X-Ray Scattering (1952).

2) Guinier, A., Thèses, Série A, Paris, **1939**, Nr. 1854; C. r. Acad. Sci. (Paris) **204**, 1115 (1937).

3) Kratky, O. und A. Sekora, Naturwiss. **31**, 46 (1943); Kratky, O., Mh. Chem. **76**, 325 (1947); J. Polymer. Sci. **3**, 195 (1948).

4) Shull, C. G. und L. C. Roess, J. Appl. Phys. **18**, 308 (1947).

5) Porod, G., Acta physica Austriaca **2**, 255 (1948); Z. Naturforsch. **4a**, 401 (1948).

6) Kratky, O., Naturwiss. **26**, 94 (1938); **30**, 542 (1942).

7) Porod, G., Kolloid-Z. **124**, 83 (1951); **125**, 51 (1952).

8) Kahovec, L. und H. Ruck, Z. Elektrochem., im Druck.

9) Du Mond, J. W. M., Physic. Rev. **72**, 83 (1947).

Guinier, A. und G. Fournet, J. Phys. Radium **8**, 345 (1947).

Kratky, O., G. Porod und L. Kahovec, Z. Elektrochem. **55**, 53 (1951).

10) Kahovec, L. und E. Treiber, Z. Elektrochem. und angew. phys. Chem. **55**, 437 (1951).

11) Ross, P. A., J. Opt. Soc. Amer. **16**, 433 (1928).

Kratky, O., Naturwiss. **31**, 325 (1943).

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Spezifische Wärme, spezifisches Volumen, Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit von Hochpolymeren

Teil III: Mit Divinylbenzol vernetzte Polystyrole

Von Kurt Ueberreiter und Evelyn Otto-Laupenmühlen

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Juli 1953)

Gliederung

I. Einleitung
II. Herstellung der Proben und Messung
III. Spezifisches Volumen
IV. Temperaturleitfähigkeit
A. Meßergebnisse
B. Deutung der Ergebnisse
V. Spezifische Wärme
VI. Wärmeleitfähigkeit
VII. Der Ablauf der Polymerisation
VIII. Schluß

I. Einleitung

Polystyrol kann, wie Staudinger (1) zeigte, leicht mit Divinylbenzol vernetzt hergestellt werden. Für quantitative Aussagen über physikalische Eigenschaften solcher Netzpolymerisate entsteht die Schwierigkeit, im Gegensatz zu linearen Makromolekülen, keine Auflösung des Stoffes vornehmen zu können. Doch ebenso, wie lineare Makromoleküle polymolekular sind, sind die Maschen eines Netzkörpers von unterschiedlicher Größe, was in früheren Arbeiten als Polydictyalität (2, 3) bezeichnet wurde. Der Versuch einer Analyse der polydictyalen Verteilung eines Netzes wurde auf Grund von Volumenmessungen (2) versucht. Die Ergebnisse dieser Arbeit beweisen jedoch, daß Volumenmessungen stark summarisch die Eigenschaften wiedergeben, während Temperaturleitfähigkeitsmessungen genauere Einblicke in das thermische Verhalten der Netze gestatten. Es stellt sich dabei heraus, daß ein Netzkörper aus mehreren Netzsystemen aufgebaut ist; Messungen des Polymerisationsverlaufes ermöglichen die Erklärung ihrer Entstehung.

II. Herstellung der Proben und Messung

Da, wie einleitend gesagt wurde, keine Fraktionierung von vernetzten Stoffen möglich ist, muß bei der Polymerisation in Blockform besonders auf völligen Umsatz der Monomeren geachtet werden.

Sorgfältig gereinigtes Monostyrol wurde jeweils mit 5, 9 und 15 Mol% eines sehr reinen p-Divinylbenzols (DVB) von genau definiertem Schmelzpunkt versetzt und ohne Katalysator in Glasröhren mit Abmessungen, die für Temperaturleitfähigkeits-, spezifische Wärme- und Volumenmessungen geeignet waren, bei 200° C polymerisiert. Gleichzeitig wurden bei 80° C Polymerisationen von Styrol mit 3, 5, 7, 9 Mol% DVB und mit 0,01, 0,1, 0,2 und 0,3 Mol% Benzoylperoxyd-Zusatz in Dilatometern (4) durchgeführt und der Umsatz, wie G. V. Schulz (5) beschrieb, berechnet. Die Ergebnisse gestatten eine Abschätzung der Reaktionszeit für den vollständigen Ablauf der Polymerisation in den größeren Gefäßen. Bei diesen mußte die Abkühlung von 200° C auf Zimmertemperatur nach Beendigung der Reaktion sehr vorsichtig durch tagelange, langsame Temperatursenkung vorgenommen werden, da sonst die Proben infolge des Auftretens von Spannungen zerplatzen.

Die Messung der spezifischen Wärme, der Temperaturleitfähigkeit und des spezifischen Volumens wurde nach einer früher beschriebenen Methode (6) vorgenommen und ausgewertet.

III. Spezifisches Volumen

Die Meßwerte des spezifischen Volumens sind in Abb. 1 gegen die Temperatur aufgetragen. Die Form der Kurven gleicht denen einer Meßreihe, die bereits bei dem Versuch einer Analyse der Polydictyalität (2) hergestellt wurde. Jedoch fällt bei näherer Betrachtung ein wichtiger Unterschied auf:

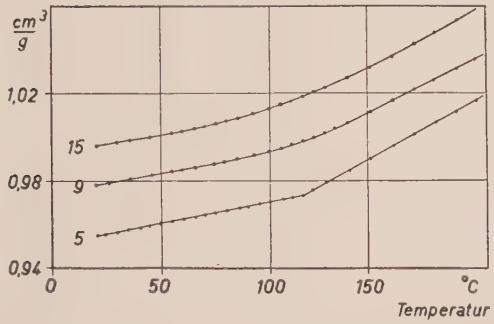


Abb. 1. Spezifisches Volumen v von Polystyrolen mit 5, 9 und 15 Mol% DVB

Die Abweichung der Kurven in Abb. 1 von einer geraden Linie beginnt im Gegensatz zu der alten Meßreihe in Abb. 3 von (2) bereits unterhalb der Einfriertemperatur T_G des nur 5 Mol % DVB enthaltenden Styrols. Dessen Einfriertemperatur T_G ist noch leicht in der üblichen Weise als Schnitt der Volumengeraden definierbar, während bei den stark konkaven v-T-Kurven der Proben höheren DVB-Gehaltes der Wendepunkt der ersten Ableitung dv/dT dieser Kurven als Einfriertemperatur definiert wurde.

Die Wendepunktsabszissen, gehörig zu den Kurven in Abb. 1, also die Einfriertemperaturen T_G, liegen etwa im Bereich der früher angegebenen (2) Funktion:

$$T_G = 355 + \frac{586}{Me} \qquad [1]$$

Hierbei ist Me die stöchiometrische Maschenweite des vernetzten Polystyrols, ausgedrückt in C-Atomen als Abstand von einer DVB-Brücke zur nächsten. Es gilt also:

$$Me = \frac{1}{\gamma_{DVB}} \text{ und } \gamma_{ST} + \gamma_{DVB} = 1. \qquad [2]$$

Das unterschiedliche Verhalten beider Meßreihen ist darauf zurückzuführen, daß bei den früher hergestellten Proben nicht so exakt auf vollständige Beendigung der Polymerisation geachtet wurde. Vielmehr wurden bei der ersten Meßreihe die Reste an noch nicht umgesetztem Monomeren durch wochenlanges Abpumpen im Hochvakuum bei etwa 150° C beseitigt. Bei den jetzigen Proben hingegen wurde das Ende der Polymerisation abgewartet, besonders da die kinetischen Messungen die zeitliche Beendigung der Reaktion abschätzen ließen. Dadurch entstehen natürlich etwas andersartige Stoffe, deren Aufbau aus den v-T-Kurven nicht ohne weiteres ersichtlich ist.

Einen klaren Hinweis allerdings geben die Kurven der Abb. 1, indem sie das Auftreten von Torsionsschwingungen in den stark vernetzten Stoffen bereits unterhalb der Einfriertemperatur des gering vernetzten andeuten. Das läßt das Vorliegen eines sehr leicht beweglichen Systems innerhalb eines starren vermuten. Die genauere Analyse wird durch die Messung der Temperaturleitfähigkeit ermöglicht.

IV. Temperaturleitfähigkeit

A. Meßergebnisse

Die Meßwerte der Temperaturleitfähigkeit a der Netze mit 5, 9 und 15 Mol % DVB-Gehalt sind in Abb. 2 aufgezeichnet. Man erkennt sofort, daß diese physikalische Größe — ein Maß für die Kopplung der zwischenmolekularen Kräfte — die thermischen Bewegungen bedeutend besser zu analysieren gestattet, als es aus v-T-Kurven möglich ist.

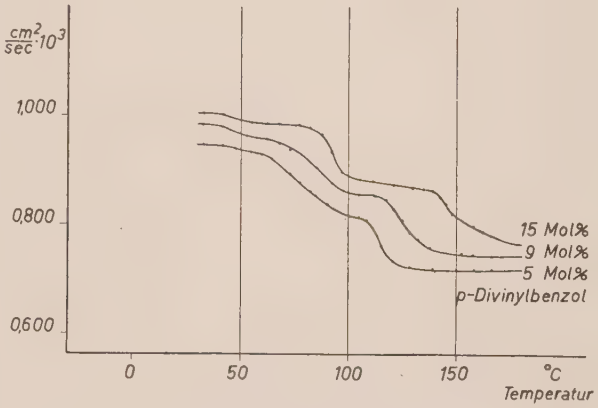


Abb. 2. Temperaturleitfähigkeit a von Polystyrolen mit 5, 9 und 15 Mol% DVB

Die Kurven in Abb. 2 zeigen drei Sprünge, die aber nur Stellen stärkeren Abfalles und keine Unstetigkeiten darstellen, da die ihnen zu Grunde liegenden molekularen Mechanismen in einem Temperaturintervall und nicht wie beim Schmelzpunkt bei einer bestimmten Temperatur angeregt werden. Der erste Sprung Δa_1 liegt etwa im Temperaturbereich von 40 — 60° C und ist nur schwach ausgeprägt, der zweite Δa_2 ist

stark ausgeprägt und liegt im Bereich von 60—105° C, der letzte, ebenfalls große Sprung Δa_3 im Gebiet von 110—170° C. Diese Temperaturintervalle sind deshalb so breit gewählt, weil sie summarisch für alle drei Stoffe angegeben sind. Zwischen den Sprüngen verläuft a, wenn auch manchmal nur in sehr kleinen Temperaturintervallen, parallel zur Abszisse.

Es ist sehr bemerkenswert, daß die Wendepunktsabszissen der Sprünge Δa_3 mit den aus den Volumenkurven definierten Einfriertemperaturen übereinstimmen und der Gl. [1] gehorchen. Die Wendepunktstemperaturen der Sprünge Δa_2 liegen im unteren asymptotischen Teil der Hyperbel 1, diejenigen der Sprünge Δa_1 fallen jedoch aus dem Wertevorrat der Hyperbel heraus.

B. Deutung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Teile I (7) und II (8) dieser Arbeit beweisen, daß jeder Sprung Δa der Temperaturleitfähigkeit durch eine in dem betreffenden Temperaturbereich angeregte Molekülbewegung verursacht wird. Da die Sprungbereiche verhältnismäßig weit auseinander liegen, handelt es sich, wie besonders die a-T-Kurven der Polystyrole in Abb. 6 des Teiles II (8) zeigen, um recht unterschiedliche Mechanismen. Das gleiche muß für vernetzte Polystyrole gelten. Für den Versuch einer Deutung sollte aber von vornherein eines bedacht werden: Den drei Sprüngen Δa in den Netzpolymerisaten müssen drei Systeme zu Grunde liegen. Diese Systeme könnten für sich Netzkörper bedeuten, deren polydictyale Verteilung aber grundsätzlich verschiedene Verteilungskurven aufweist, d. h. die Maxima der polydictyalen Verteilungskurven müßten weit auseinander liegen. Wäre das nicht der Fall, dann sollte die Temperaturleitfähigkeitskurve ganz allmählich vom Festkörperwert aus monoton abfallen. Es muß also erstens die Art der Netzkörpersysteme untersucht und zweitens ein Grund für ihre gesonderte Entstehung aufgefunden werden.

Die Art der Netzsysteme kann in diesem Abschnitt mit Hilfe der a-T-Kurven analysiert und ihre Entstehung später an Hand von reaktionskinetischen Kurven untersucht werden. Wie bereits geschildert, haben die Sprünge Δa_3 Wendepunktsabszissen, welche den T_G-Werten der Volumenkurven entsprechen. Man kann deshalb annehmen, daß der zu diesen T_G-Werten gehörige Netzkörper der Hauptnetzkörper ist und eine mittlere Maschenweite aufweist, welche etwa der Zusammensetzung des Monomerengemisches entspricht. Das wäre nach Gl. [2] bei dem Netzpolymerisat mit 5 Mol % DVB eine mittlere Maschenweite von 20 C-Atomen, bei 9 Mol % DVB 11 C-Atomen und bei 15 Mol % DVB 7 C-Atomen. Die Sprünge Δa_3 werden also durch Torsionsschwingungen ausgelöst, welche in den betreffenden Sprungtemperaturgebieten angeregt werden. Infolge der Engmaschigkeit der zu Grunde liegenden Netzkörper geschieht die Anregung bei verhältnismäßig hohen Temperaturen.

Die Beträge der Sprunghöhen Δa sind ein Maß für die Größe des sie verursachenden Systems. Der Sprung Δa_3 des Hauptnetzkörpers hat etwa die gleiche Größe wie Δa_2. Es ist aber dabei zu berücksichtigen, daß er durch geringfügige Torsionsschwingungen eines engmaschigen Netzes verursacht wird. Die Größe von Δa_3 deutet also darauf hin, daß die Maschen in großer Anzahl vorliegen, da ihre Einzelwirkung bedeutend geringer ist als diejenige großer Maschenweiten.

Umgekehrt ist es mit den Sprüngen Δa_2. Ihnen liegt, wie die niedrige Einfriertemperatur beweist, welche noch von Formel [1] beschrieben wird, ein sehr weitmaschiger Netzkörper zu Grunde, dessen Maschen in stärkerem Maße drillschwingen können. Die etwa gleiche Größe von Δa_2 und Δa_3 beweist dann, daß der Netzkörper, welcher Δa_2 bewirkt, eine geringere Ausdehnung bei großer Wirksamkeit besitzt. Trotzdem ist die Ausdehnung dieses Systems so groß, daß ihm ein Netzkörper zu Grunde liegen muß und nicht etwa Netzfransen, welche den Sprung Δa_1 verursachen, was andererseits auch die Höhe der Einfriertemperatur beweist.

Unter der Annahme der Gültigkeit von Formel [1] auch für den weitmaschigen Nebennetzkörper erhalten wir bei dem Stoff mit 5 Mol % DVB für seinen zweiten Netzkörper, nach der Wendepunktsabszisse aus Abb. 1 ablesbar und nach der Formel [1], eine mittlere Maschenweite $Me > 120$, bei dem 9 Mol % DVB-Körper für sein zweites Netz $Me \simeq 90$ und bei dem 15 Mol % DVB-Stoff $Me \approx 60$ C-Atome. Dieser zweite Netzkörper durchdringt den ersten, engmaschigeren.

Die Sprünge Δa_1 sind erstens viel geringer als die zweiten und dritten. Es kann also das System, welches ihnen zu Grunde liegt, nicht ausgedehnt sein, da sich sonst

der Abfall von a, welcher bei einer leicht molekularen Kopplung sehr stark ist, durch ein sehr großes Δa bemerkbar machen würde. Zweitens liegen ihre Wendepunktsabszissen, ihre Einfriertemperaturen also, alle unterhalb des Grenzwertes der Formel [1], das bedeutet, sie können bestimmt nicht durch Netzmaschentorsionsschwingungen ausgelöst werden. Müßten doch deren Einfriertemperaturen oberhalb der Grenztemperatur unvernetzter Stoffe liegen, welche keine auflockernden Endgruppen enthalten, also unendlich lang sind. Die einfachste Deutung scheint darin zu bestehen, daß man diesen Abfall Δa_1 von a auf Torsionsschwingungen zurückführt, welche in Netzfransen ausgelöst werden. Naturgemäß werden bei der Polymerisation einige, wenn auch kurze, Kettenstücke am Ende kein DVB-Kettenglied besitzen, denn warum sollte schließlich der Kettenabbruch immer nur an einem DVB-Kettenglied stattfinden. Ist das aber nicht der Fall, dann entstehen Ketten, welche an einem Ende frei sind, am anderen hingegen am Netzkörper hängen; wir wollen sie als Netzfransen bezeichnen.

Da es sich bei den Netzfransen um nur an einem Ende am Netzkörper hängende Ketten handelt, können wir sie angenähert den freien Polystyrolketten gleichsetzen. Bei allen drei DVB-Polymerisaten liegen die den Netzfransen zugehörigen Einfriertemperaturen etwa bei der gleichen Temperatur von 48—50° C. Diesem Wert von T_G entspricht nach Formel [1] aus Arbeit (9) ein Polymerisationsgrad $P = 13$, d. h. 26 C-Atome in der Kette. Das ist also die mittlere Länge der Netzfransen.

Die Ergebnisse beweisen, wie gut die Messungen der Temperaturleitfähigkeit a geeignet sind, an sich sonst schwer zugängliche Netzkörper zu analysieren. Selbstverständlich muß dazu gesagt werden, daß die oben berechneten mittleren Maschenweiten der beiden ineinandergeschachtelten Netzsysteme nur abgeschätzte Größen sind. Handelt es sich doch bei dem zweifachen Netzwerk mit Fransen um ein einziges Riesenmolekül. Wenn im festen Zustand die thermische Energie der Transversalschwingungen, welche das ganze Netz gekoppelt durchlaufen und deren Knoten die jeweiligen verknüpfenden DVB-Kettenglieder sind, im Einfriergebiet einen kritischen Anregungswert überschreitet, bringt sie die Netzfransen zum Drillschwingen, und der ganze Netzkörper wird dadurch beeinflußt. Damit wird wahrscheinlich die Anregungsenergie der beiden Netzsysteme etwas geändert. Im erhöhten Maße gilt das für das engmaschige Netz, wenn zusätzlich das in ihm enthaltene weitmaschige Netzsystem zu Torsionsschwingungen angeregt wird. Die Formel [1] gibt also gewiß keine exakte Beschreibung der Verhältnisse wieder. Trotzdem genügen die Aussagen der Formel; denn man muß berücksichtigen, daß die ineinandergewobenen Netze sich im gleichen Ausmaße beeinflussen, weshalb schließlich die Unterschiede der mittleren Maschenweiten — nach Formel [1] berechnet — richtig, ihre Absolutmaße hingegen verschoben sein werden. Das läßt die Formel auch klar erkennen, müßte doch ihr Grenzwert nicht 82° C, sondern mindestens 95° C wie in Formel [1] aus (9) bei nicht vernetzten Polystyrolen sein.

Außerdem ist zu bedenken, daß die Einfriertemperaturen des zuletzt angeregten engmaschigeren Netzkörpers zur Aufstellung der Formel [1] benutzt wurden. Dabei wurde also die Vereinfachung vorgenommen, daß diesem Netz die stöchiometrisch eingewogene Zusammensetzung des monomeren Gemisches Styrol-DVB zu Grunde liegt. Tatsächlich ist das nur angenähert der Fall. Das Hauptnetz polymerisiert nämlich etwa in dieser Zusammensetzung, jedoch bleibt ein Überschuß von Styrol übrig, welcher mit dem restlichen DVB das weitmaschigere zweite Netz bildet. Weitere Untersuchungen darüber sind noch im Gange.

V. Spezifische Wärme

Die Meßwerte der spezifischen Wärme c_p sind in Abb. 3 gegen die Temperatur aufgetragen. Der allgemeine Kurvenverlauf

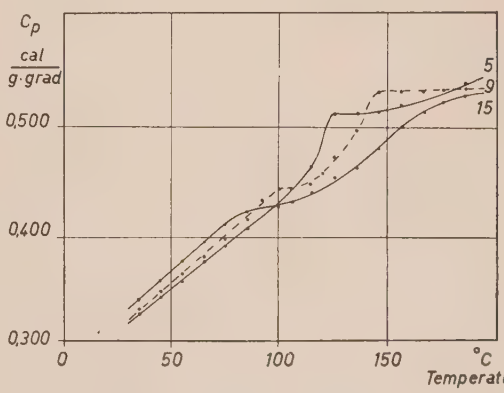


Abb. 3. Spezifische Wärme c_p von Polystyrolen mit 5, 9 und 15 Mol% DVB

ähnelt denen der Kurven nicht vernetzter Stoffe im Teil II (8) der Arbeit. Im Gegensatz zu den a-T-Kurven jedoch verursachen die den drei Systemen zugehörigen Mechanismen eine einzige Überlagerungskurve ähnlich der Volumenkurve. Trotzdem sind weitere Aussagen möglich, die teils das vorher Gesagte unterstützen, teils ergänzen.

Als wichtigstes Ergebnis zeigen die Kurven eine Übereinstimmung der Wendepunktstemperatur mit der volumetrisch bestimmten Temperatur T_G, welche sich auf der Temperaturleitfähigkeitskurve als Wendepunktsabszisse des letzten Sprunges Δa_3 ergibt. Die Deutung dieser Temperatur als Einfriertemperatur des Hauptsystems scheint deshalb genügend gesichert, besonders da auch die Wärmeleitfähigkeitskurven diesen Eindruck bestärken.

Weiterhin zeigen die c_p-Kurven, daß der Beginn einer Abweichung vom linearen Verlauf im Festkörpergebiet im wesentlichen erst bei Temperaturen eintritt, die das Ende des zweiten Sprunges Δa_2 der a-Kurven angeben. Dieser Befund stimmt gut mit dem bereits Gesagten überein, daß nämlich das weite Netz und die Netzfransen im Vergleich zum Hauptnetz nur die Rolle von bei der Hauptpolymerisation übriggebliebenen Resten spielen. Sie sind mengenmäßig geringer, so daß sie keine nennenswerte Konfigurationsänderung hervorrufen können, wenn ihre thermische Anregungsenergie erreicht ist und sie zu drillschwingen beginnen.

Im Festkörpergebiet macht sich die Vernetzung in einer Erhöhung der Anregungsenergie bemerkbar, die Absolutwerte von c_p steigen bei der gleichen Temperatur mit der Vernetzung. Infolge der Überlagerung der drei Systeme erscheint eine Darstellung nach Debye- und Planck-Einstein-Funktionen zu schwierig. Der Temperaturkoeffizient der Geraden, welche c_p im Festkörpergebiet angenähert beschreibt, ist größer als derjenige der nicht vernetzten Polystyrole.

Die Sprunghöhen von c_p unterscheiden sich trotz zunehmender Vernetzung nur wenig. Die Breite des Sprungintervalles nimmt hingegen zu. Das liegt aber, wie Abb. 2 beweist, einfach daran, daß sich die Einfriergebiete des engen und weiten Netzkörpers im gleichen Stoff mit zunehmendem Vernetzungsgrad voneinander entfernen. Die Überlagerung der Wirkungen ergibt dann ein breiteres Sprungintervall bei c_p.

VI. Wärmeleitfähigkeit

Aus dem spezifischen Volumen v, der Temperaturleitfähigkeit a und der spezifischen Wärme c_p läßt sich die Wärmeleitfähigkeit nach $\lambda = a \cdot \frac{c_p}{v}$ berechnen. Mit den Messungen dieser Arbeit wurden Werte erhalten, die in Abb. 4 gegen die Temperatur aufgetragen sind. Trotz der scheinbar bizarren Form der Kurven ordnen sie sich sinnvoll in die Kurvenbilder des Teiles II (8) in Abb. 8 ein und rechtfertigen auch die

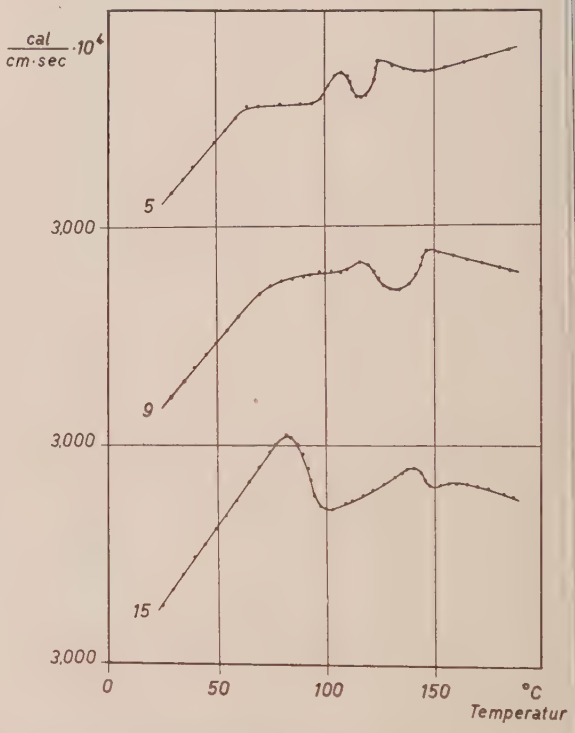


Abb. 4. Wärmeleitfähigkeit λ von Polystyrolen mit 5, 9 und 15 Mol% DVB

Schlüsse, welche in den vorangehenden Kapiteln gezogen wurden.

Zunächst erscheint das relative Minimum zwischen zwei Maxima auch bei den Kurven der vernetzten Stoffe wieder. Das Minimum hat wie bei nicht vernetzten Polystyrolen die Abszisse T_G, welche bei den vernetzten Stoffen die Einfriertemperatur des Netzhauptsystems darstellt.

Während dieses Minimum bei T_G des 5 und 9 Mol %-DVB-Stoffes das hervortretendste Kurvenmerkmal ist, weist der stark vernetzte Stoff noch ein weiteres Minimum auf, welches durch ein starkes Absinken der Wärmeleitfähigkeit bei der Anregung des zweiten Nebennetzsystems

hervorgerufen wird. Das deutet anscheinend darauf hin, daß bei diesem Netzkörper Haupt- und Nebennetzsystem nicht so stark quantitativ voneinander verschieden sind wie bei den beiden anderen Netzkörpern.

Allen drei Kurven ist ein Temperaturkoeffizient im Festkörpergebiet eigen, welcher viel größer ist als derjenige der unvernetzten Polystyrole.

Die Absolutwerte der Wärmeleitfähigkeit im Minimum, also bei der Einfriertemperatur T_G des Hauptnetzes, steigen mit zunehmender Enge der Maschenweite. Sie scheinen sich einem in der Nähe von $\lambda = 3{,}900$ cal cm $^{-1}$sec $^{-1}$grad $^{-1}$ liegenden Grenzwert zu nähern.

VII. Der Ablauf der Polymerisation

Die Meßergebnisse haben, wie in den vorangehenden Abschnitten beschrieben wurde, gezeigt, daß ein ohne Katalysator bei 200 °C hergestellter Polystyrol-DVB-Netzkörper aus einem Hauptnetz, einem Nebennetz und den Netzfransen aufgebaut ist. Die Frage der Entstehung mehrerer Systeme wurde offengelassen, ihre Beantwortung soll an Hand von reaktionskinetischen Messungen versucht werden. In dieser Arbeit werden allerdings nur qualitative Vorversuche beschrieben, eine quantitative Untersuchung ist bereits im Gange und wird später veröffentlicht.

In Abb. 5 sind die Umsätze von Styrolen mit 3, 5, 7 und 9 Mol % DVB-Gehalt und 0,01 Mol % Benzoylperoxyd (BP) als Katalysator gegen die Zeit aufgetragen. Die Um-

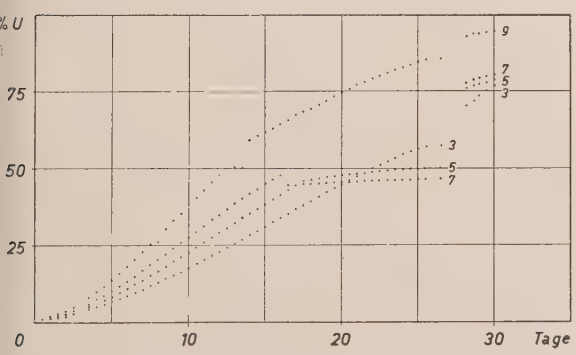


Abb. 5. Gesamtverlauf der Mischpolymerisation von Styrol mit 3, 5, 7, 9 Mol% DVB und 0,01 Mol% BP bei 80° C

sätze der gleichen Monomerengemische, aber mit 0,1, 0,2 und 0,3 Mol % BP sind in Abb. 6 eingezeichnet. Die Meßpunkte gehen

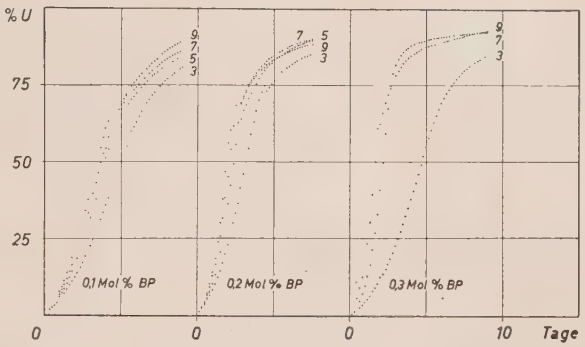


Abb. 6. Gesamtverlauf der Mischpolymerisation von Styrol mit 3, 5, 7, 9 Mol% DVB und 0,1, 0,2 und 0,3 Mol% BP bei 80° C

natürlich asymptotisch gegen 100 %, sie sind in den Abbildungen aber nur bis zum Beginn des asymptotischen Teils eingetragen. Es fallen an den Kurven sofort einige Unstetigkeitsstellen auf. Diese Punkte mit sprunghafter Umsatzsteigerung sind sogenannte Gelpunkte. Sie treten bei der Mischung mit 0,01 Mol % BP bei etwa 50 % Umsatz unabhängig von der Zusammensetzung der Monomerengemische auf. Weitere Sprungstellen in den Kurven dieses Katalysatorgehaltes beweisen, daß noch fernerhin solche Gelbildung in abgegrenzten Gebieten eintritt. Man wird wohl deshalb nicht fehlgehen, wenn man den ersten starken Umsatzsprungpunkt als den Gelpunkt der Bildung des Hauptnetzes anspricht, die übrigen hingegen auf die Bildung der Nebennetze. Offenbar ist bei der angewendeten Katalysatormenge die Bildung mehrerer Netzsysteme eingetreten.

Die Zahl der Nebennetze, oder vorsichtiger ausgedrückt, der Sprungpunkte infolge von Gelbildung verminderte sich mit zunehmendem Katalysatorgehalt. Die Umsatzkurven mit 0,1 % BP zeigen noch einen stärkeren Gelpunkt bei etwa 70 % Umsatz und einen sehr schwachen bei 80 %. Dieser letztere verschwindet, während der erste Gelpunkt bei etwa 70 % Umsatz auch bei 0,2 % und 0,3 % BP erhalten bleibt. Bei diesem Gelpunkt ist also die Bildung des Hauptnetzes abgeschlossen, die verbleibenden Monomeren bilden dann das Nebennetz. Die Zahl der Nebennetze ist also bei hohem Katalysatorgehalt wieder nur noch eins. Die Bildung der Fransen hingegen wird in allen Stufen der Reaktion erfolgen, immer dann, wenn der Kettenabbruch bei einem Styrol-Kettenglied erfolgt.

VIII. Schluß

Die Versuche dieser Arbeit haben bewiesen, daß ein Netzpolymerisat einen ziemlich verwickelten Aufbau besitzt, welcher das thermische Verhalten entscheidend beeinflußt. Sie zeigen außerdem, daß dieser Aufbau nicht nur vom Reaktionsgemisch, sondern hauptsächlich auch von der Reaktionsgeschwindigkeit abhängt. Temperaturleitfähigkeitsmessungen in Kombination mit reaktionskinetischen Untersuchungen ermöglichen einen weiteren Einblick in den Aufbau dieser Stoffe. Diese Erkenntnis erscheint besonders wichtig für den Aufbau von Ionenaustauschern, deren Wirksamkeit durch das Nebeneinander von Hauptnetz, Nebennetzen und Netzfransen ganz gewiß entscheidend beeinflußt werden kann. Eine Steuerung des Reaktionsablaufes im Hinblick auf die Zahl sich durchdringender Netzkörper ist daher für die Herstellung von Ionenaustauschern von großer Bedeutung. Außerdem ist zu beachten, daß die bislang übliche Auftragung verschiedener physikalischer Meßdaten bei Austauschern nur gegen Mol% DVB oder ähnlich vernetzender Monomeren ganz gewiß den wahren Verhältnissen nicht gerecht wird.

Den Herren Professor Dr. H. H. Hopff und Dr. C. Schuster, BASF-Ludwigshafen, danken wir sehr für die Herstellung des p-Divinylbenzols.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft dankt der eine von uns für ein Stipendium.

Zusammenfassung

1. Die Temperaturleitfähigkeits-Temperatur-Kurven von Polystyrolen mit 5, 9 und 15 Mol% p-Divinylbenzol (DVB) weisen drei Sprünge auf. Diese werden auf die Anregung von Torsionsschwingungen in drei Systemen zurückgeführt:

a) dem Hauptnetzkörper mit einer Maschenweite, die etwa der stöchiometrischen Zusammensetzung des Monomerengemisches entspricht;

b) einem weitmaschigen Nebennetz von quantitativ geringer Ausdehnung;

c) den Netzfransen.

2. Die Maschenweiten des Hauptnetzkörpers liegen bei den unter 1. aufgezählten Proben zwischen 20 und 7 C-Atomen, die des Nebennetzkörpers hingegen zwischen 120 und 60 C-Atomen. Die Netzfransen haben eine mittlere Länge von 26 C-Atomen.

3. Spezifische Wärme- und Wärmeleitfähigkeitskurven bestärken die Annahme eines Haupt- und Nebennetzkörpers.

4. Es werden Umsatzkurven der Mischpolymerisation von Styrol mit 3, 5, 7, 9 Mol% DVB unter verschiedenem Katalysatorzusatz aufgenommen. Man sieht das Auftreten von Gelpunkten, an denen der Aufbau eines Netzkörpers abgeschlossen ist. Je nach den Versuchsbedingungen wird eine variierende Anzahl von Netzsystemen erhalten.

5. Auf die Bedeutung der Ergebnisse für den Aufbau und das Studium von Ionenaustauschern wird hingewiesen.

Literatur

1) Staudinger, H. und Husemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1618 (1935).

2) Ueberreiter, K. und G. Kanig, J. Chem. Physics **18**, 399 (1950).

3) Ueberreiter, K., Angew. Chemie **65**, 121 (1953).

4) Ueberreiter, K. und G. Kanig, Glas- und Hochvakuum-Technik **2**, 218 (1953).

5) Schulz, G. V. und G. Harborth, Angew. Chemie **59**, 90 (1947).

6) Ueberreiter, K. und H. J. Orthmann, Z. Naturforschg. **5a**, 101 (1950).

7) Ueberreiter, K. und S. Nens, Kolloid-Z. **123**, 92 (1951).

8) Ueberreiter, K. und E. Otto-Laupenmühlen, Z. Naturforschg., im Druck.

9) Ueberreiter K. und G. Kanig, Z. Naturforschg. **6a**, 551 (1951).

From the Chemical Laboratory, University of Allahabad

Liesegang Rings of Silver Chromate

Part I

By K. K. Varma and S. Ghosh, Allahabad, India

With 1 illustration

(Eingegangen am 9. Juli 1953)

Liesegang (1) obtained the precipitates of silver chromate in a gelatin film containing potassium dichromate by the diffusion of silver ions from a concentrated silver nitrate solution in the form of concentric rings placed periodically with clear spaces in between.

Such periodic precipitation for a large number of insoluble substances, better known as Liesegang rings, were studied by a number of workers notably Dhar and Chatterji (2), Chatterji and coworkers (3), Bradford (4), Hedges (5) and others. The usual method of obtaining Liesegang rings is to allow the interaction of two solutions to produce an insoluble precipitate. Hedges (6) and also Chatterji and Dhar (7) have opined that under suitable conditions most of such in-

soluble substances can be made to produce Liesegang rings.

Of the periodic precipitation of various insoluble salts, that for silver chromate has been specially studied very closely, specially for the verification of the various theories that have been proposed for the formation of Liesegang rings from time to time. Some authors have also investigated the condition of silver chromate in the gelatin medium and their results in general show that a fair proportion of this insoluble salt remains in dissolved state in gelatin medium and that it is also present in colloidal state colouring the gelatin sol yellow. Further in the preparation of Liesegang rings of this insoluble salt, several authors have used potassium chromate or potassium dichromate without ascribing any definite reason for the production of Liesegang rings with their interaction with silver nitrate solution.

In this paper we shall describe the effect of the solubility of insoluble silver chromates in the formation of Liesegang rings, mainly because this insoluble salt showed a marked variation in its solubility with the change in hydrogen ion concentration. For this purpose, therefore, the interacting solution of the chromate was directly prepared by neutralising a solution of chromic acid to different extents by potassium hydroxide. It was also necessary therefore to study the real composition of the silver chromate that separates out from such mixtures as free chromic acid and chromates and also find out their solubility. The results confirm that the main precipitate of the silver salt is chiefly Ag_2CrO_4 which tended to be $Ag_2Cr_2O_7$ when it is precipitated out in chromic acid. For the various chromate solutions starting from K_2CrO_4, $^1/_2\,K_2CrO_4$ and $^1/_2\,K_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_2O_7$, $^1/_2\,K_2Cr_2O_7$ and $^1/_2$ chromic acid and finally to free chromic acid, used in the experiments, it is shown that the majority of silver chromate that remains in solution in the gelatin gel is due to the acidic nature of the medium and for all practical purposes the solubility of the insoluble salt obtained by the interaction of potassium chromate and silver nitrate in gelatin medium resembles with that of this insoluble salt obtained from a solution of potassium dichromate in an aqueous medium. We have therefore proved that the increased solubility of silver chromate in gelatin is not due to the supersaturation of this insoluble salt but due to slight acidity of the gelatin medium.

The results on the formation of Liesegang rings obtained for silver chromates for their different solubilities will show clearly that the rings are less closely packed as the solubility of silver chromate is increased with the increasing acidity of the medium. (See fig. 1). The following table will give the number of rings formed in the space of 4.0 cms. of the test tube length when 10% silver nitrate solution was allowed to diffuse in 5% gelatin gels containing chromate solutions of strength M/100.

Table 1

Composition of the chromate solution	...Number of rings formed in the space of 4.0 cms. of test tube length
Potassium chromate	33 rings.
$^1/_2\,K_2CrO_4$ and $^1/_2\,K_2Cr_2O_7$	24 rings.
Potassium dichromate	19 rings.
$^1/_2\,K_2Cr_2O_7$ and $^1/_2$ chromic acid	18 rings.

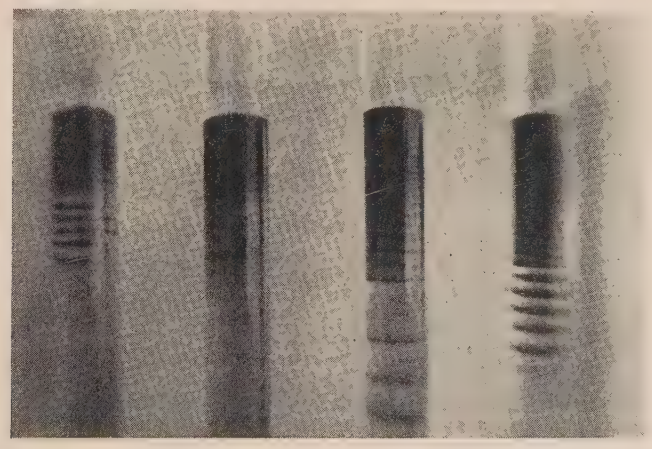


Fig. 1 Liesegang rings of silver chromate in gelatin gel. Amount of CrO_3 in the gel — M/30. The composition of the chromate solution in the tubes, from left to right, is (1) a mixture of dichromate and chromic acid, (2) a solution of potassium dichromate, (3) a mixture of potassium dichromate and potassium chromate, and (4) a solution of potassium chromate

It has been found as already noted by previous workers that the rings become more distinct as the chromate solutions used are diluted or the concentrated solution of silver nitrate diffusing from the top is diluted. It is, however, very necessary to keep considerable difference in the concentrations of the two interacting solutions, the one diffusing from the top being always concentrated. As a result of our thorough investigations on the formation of Liesegang rings with chromates and silver nitrate solutions of different concentrations we are now able to lay down the following concentrations for the two interacting solutions to form defined rings in the gelatin medium of p_H 5.1 at the room temperature.

Table 2

Composition of the CHROMATE solution	Concentration of silvernitrate suited for well defined rings	Concentration of chromate suited for well defined rings
K_2CrO_4	10%	M/100
$^1/_2$ K_2CrO_4 and $^1/_2$ $K_2Cr_2O_7$	10%	M/75
$K_2Cr_2O_7$	10%	M/50
$^1/_2$ $K_2Cr_2O_7$ and $^1/_2$ chromic acid	10%	M/50

The above table shows that, as the chromate solution in the gel is less acidic, there should be greater difference in the concentrations of the interacting ions for the production of well defined rings.

It should now be mentioned that in all cases of our observations, except in the case of chromic acid, the lower part of the test tube became completely free from chromate distinctly proving the fact that in the mechanism of the Liesegang ring formation, the diffusion of the ions from a concentrated as well as dilute solutions kept in the gel must be taken into account.

Abstracts

The effect of the solubility of insoluble silver chromates in the formation of Liesegang rings has been studied as this insoluble salt shows a marked variation in its solubility with the change in hydrogen ion concentration.

The Liesegang rings are less closely packed as the solubility of silver chromate is increased with the increasing acidity of the medium.

Rings become more distinct as the chromate solutions used are diluted or the concentrated solution of silver nitrate diffusing from the top is diluted. There should be considerable difference in the concentrations of the two interacting solutions, the one diffusing from the top being always concentrated. Concentrations of the interacting solutions, suited for well defined rings in the gelatin medium, have been determined.

Zusammenfassung

Es wurde die Wirkung der Löslichkeit von Silberchromat bei der Bildung von Liesegang-Ringen untersucht, da dieses weitgehend unlösliche Salz eine starke Variation seiner Löslichkeit bei Änderung der Wasserstoffionenkonzentration zeigt. Liesegang-Ringe besitzen größere Abstände bei gesteigerter Löslichkeit des Silberchromats durch höhere Azidität des Mediums.

Die Ringe werden schärfer, wenn verdünnte Chromatlösungen oder Nitratlösungen verwendet werden. Es müssen beträchtliche Unterschiede in der Konzentration der zwei reagierenden Lösungen bestehen, wobei die von außen diffundierende immer die konzentriertere sein muß. Die günstigsten Konzentrationsverhältnisse wurden bestimmt.

References

1) Liesegang, Phot. Archiv., **1896**, 221. Z. anorg. Chem., **48**, 364 (1906). Kolloid-Z., **2**, 70; (1907), **9**, 296, (1911), **10**, 225. (1912),

2) Dhar and Chatterji, Kolloid-Z., **31**, 15 (1922); J. Physical Chem., **28**, 41 (1924); Kolloid-Z. **37**, 2, 89 (1925); Z. anorg. Chem., **159**, 129, 186 (1927); Trans. Faraday Soc., **23**, 23 (1927); J. Indian Chem. Soc., **5**, 175 (1928).

3) Chatterji and coworkers, J. Indian Chem. Soc., **26**, 529 (1949); **28**, 128, 158, 283, 732 (1951).

4) Bradford, Biochem. J., **14**, 474 (1920). Alexander's "Colloid Chemistry", p. 790 (New York 1926).

5) Hedges and Henley, J. Chem. Soc., **1928**, 2714.

6) Hedges, Liesegang rings and other periodic structures (London, 1932).

7) Dhar and Chatterji, loc. cit.

From the Chemical Laboratory, University of Allahabad

Liesegang Rings of Silver Chromate

Part II

By K. K. Varma and S. Ghosh Allahabad, India

With 3 illustrations

(Eingegangen am 9. Juli 1953)

It is well known that the medium plays an important role in the formation of Liesegang rings.

The well investigated periodic precipitation of silver chromate has shown that whilst this phenomenon takes place in gelatin medium, it is not observed in an agar agar gel. Bradford(1), however, reported the formation of distinct banded precipitates of silver chromate by the interaction of silver nitrate diffusing in an agar agar gel containing potassium dichromate and potassium citrate.

The very first observation made here shows that when silver chromate is formed by the interaction of a chro-

mate solution with silver nitrate in the presence of a gelatin sol, a negatively charged colloidal solution of this insoluble salt is formed which is coloured yellow up to a certain limiting concentration of this insoluble salt. This sol is stable in the presence of chromate, but easily coagulable by silver nitrate, the yellow colloidal solution of insoluble salt quickly changing over to red with a small induction period for the process of coagulation. Such formation of a stable colloid in gelatin medium has also been reported by earlier workers (2).

The present paper deals with the study of the colloidal behaviour of silver chromate in producing periodic precipitation, specially in an agar medium. Silver chromate does not form any stable colloidal solution in an agar agar sol when this insoluble salt is produced by the interaction of silver nitrate and potassium chromate but as will be seen, from the following tables, its colloidal solution may be obtained in the presence of sodium citrate, which is easily coagulable by silver nitrate.

Table 1

To 10 c.c. of potassium dichromate solutions of varying concentrations containing 5 c.c. of 0,5% agar agar sol, 10 c.c. of silver nitrate of different concentrations were added and the nature of silver chromate observed.

Total volume — 20 c.c.		
Final concentration of potassium dichromate	Final concentration of silver nitrate	Nature of silver chromate formed
M/400	M/200	Unstable red colloid
M/300	M/150	Unstable red colloid
M/200	M/100	Red precipitate
M/150	M/75	Red precipitate

Table 2

To 10 c.c. of potassium dichromate solutions of varying concentrations, containing 5 c.c. of 0.5% agar agar sol and 1 c.c. of M/2 sodium citrate, 10 c.c. of silver nitrate of different concentrations were added and the nature of silver chromate observed.

Total volume — 20 c.c.		
Final concentration of potassium dichromate	Final concentration of silver nitrate	Nature of silver chromate formed
M/300	M/150	Red sol.
M/200	M/100	Red sol.
M/150	M/75	Red sol.
M/100	M/50	Red sol.
M/50	M/25	Red sol.
M/20	M/10	Red sol and precipitate.

Table 3

To 10 c.c. of M/240 potassium dichromate solutions containing 2,5 c.c. of 0,4% agar agar sol and 2,5 c.c. of M/10 sodium citrate solution, 10 c.c. of silver nitrate solutions, containing different amounts of M/60 silver nitrate, were added and the nature of silver chromate observed.

Volume of M/60 silver nitrate added	Nature of silver chromate formed
1,0 c. c.	Colloid and precipitate
2,0 c. c.	Colloid and precipitate
3,0 c. c.	Colloid and precipitate
4,0 c. c.	Colloid and precipitate
5,0 c. c.	Colloid and precipitate
6,0 c. c.	Colloid and precipitate
7,0 c.c.	Colloid and precipitate
8,0 c.c.	Dilute colloid and precipitate
9,0 c.c.	Dilute colloid and precipitate
10,0 c.c.	Dilute colloid and precipitate

It appears therefore that in the formation of Liesegang rings for silver chromate, obtained by the interaction of silver nitrate and potassium chromate or potassium dichromate, the formation of silver chromate in colloidal state is a necessity and the function of the medium is to hold this insoluble substance in colloidal state in this state of stability that it can be precipitated by one of the interacting ions.

We have carried out experiments on the formation of colloidal solution of silver chromate by other polyvalent cations or anions. The results in the following tables will show that the anion phosphate and the polyvalent cations specially aluminium and thorium are also capable of producing colloidal solutions of silver chromate. Whilst the anions produce a negatively charged sol, easily coagulable by silver ions, the polyvalent cations produce a positively charged sol coagulable by the anion chromate.

Table 4

To 10 c.c. of potassium dichromate solutions of varying concentrations, containing 5 c.c. of 0,5% agar agar sol and 2 c.c. of M/100 disodium hydrogen phosphate, 10 c.c. of silver nitrate of different concentrations were added and the nature of silver chromate observed.

Total volume — 20 c.c.		
Final concentration of potassium dichromate	Final concentration of silver nitrate	Nature of silver chromate formed
M/300	M/150	Colloi d
M/200	M/100	Colloid and precipitate
M/150	M/75	Red prepicipitate

The above table shows that Na_2HPO_4 of final concentration 0,001 M, in the presence of an agar agar sol, can hold the insoluble silver chromate in colloidal state up to the concentration of 0,005 M of potassium dichromate.

Table 5

To 10 c.c. of silver nitrate solutions of varying concentrations, containing 2 c.c. of M/10 aluminium nitrate, 10 c.c. of potassium chromate solution of different concentrations, containing 5 cc. of 0,5% agar agar sol, were added and the nature of silver chromate observed.

Total volume — 20 c.c.		
Final concentration of potassium chromate	Final concentration of silver nitrate	Nature of silver chromate formed
M/200	M/100	Colloid
M/150	M/75	Colloid
M/100	M/50	Colloid and precipitate
M/50	M/25	Colloid and precipitate
M/20	M/10	Red precipitate

The above table shows that aluminium nitrate of final concentration 0.01 M can hold the insoluble silver chromate in colloidal state up to the concentration of M/75 of silver nitrate.

Table 6

To 10 c.c. of silver nitrate solutions of varying concentrations, containing 2 c.c. of 2% thorium nitrate solution, 10 c.c. of potassium chromate solutions of different concentrations, containing 5 c.c. of 0,5% agar agar sol, were added and the nature of silver chromate observed.

Total volume — 20 c.c.		
Final concentration of potassium chromate	Final concentration of silver nitrate	Nature of silver chromate formed
M/200	M/100	Red colloid
M/150	M/75	Red colloid
M/100	M/50	Red colloid
M/50	M/25	Colloid and precipitate
M/20	M/10	Colloid and precipitate

The above table shows that thorium nitrate of final concentration 0,2 % can hold the insoluble silver chromate in colloidal state up to the concentration of M/50 of silver nitrate.

We have been able now to observe periodic precipitation in an agar agar gel when concentrated silver nitrate diffuses in a solution of a chromate containing either sodium citrate or phosphate. The polyvalent cations aluminium and thorium are also capable to produce Liesegang rings when the electrolytes containing these ions are mixed with dilute solution of silver nitrate and a chromate solution allowed to diffuse in it. The rings produced in these cases, observed by us, are however very

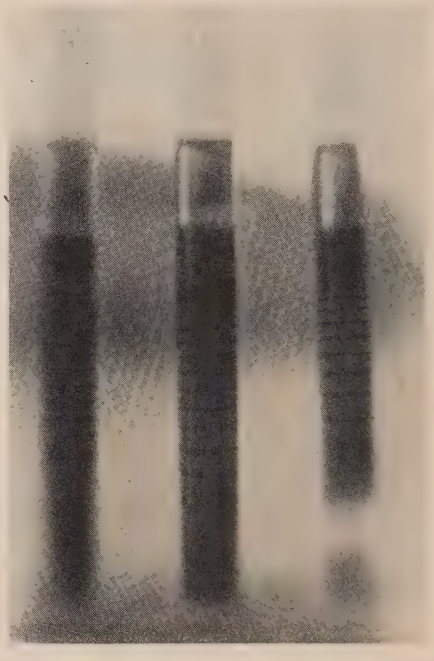


Fig. 1. Liesegang rings of silver chromate in an agar agar gel in the presence of sodium citrate

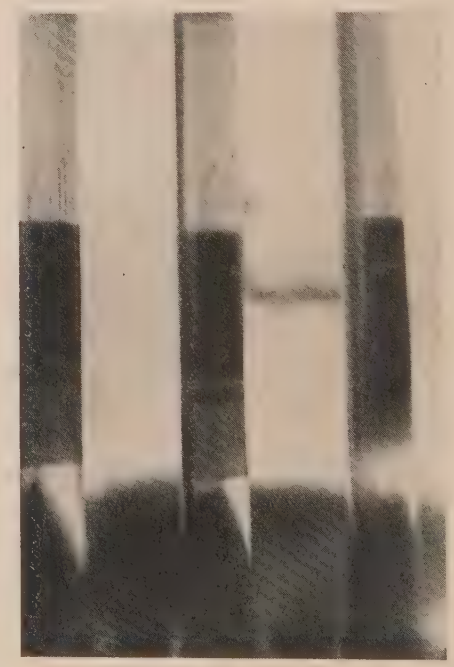


Fig. 2. Liesegang rings of silver chromate in agar agar gel containing M/50 solution of chromic acid

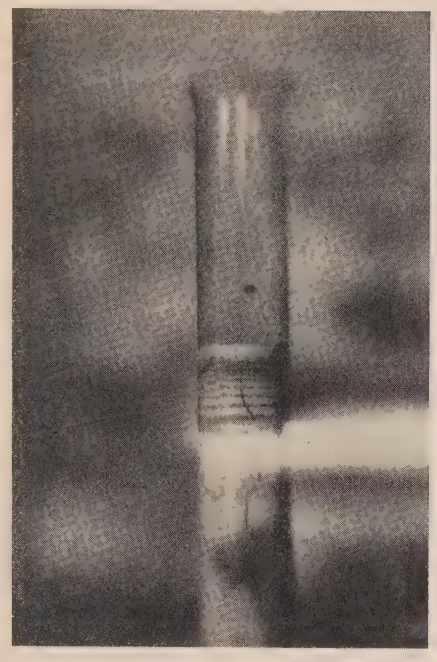


Fig. 3. Liesegang rings of silver chromate in a paste of barium sulphate

fine in structure except that of those obtained in the case of citrate which are shown in Fig. 1.

It will also be of interest to note here that broad bands of precipitate of silver chromate can be obtained in an agar agar medium as well when silver nitrate is allowed to diffuse in a solution of potassium dichromate and chromic acid or pure chromic acid alone, vide Fig. 2. In these cases no stabilising electrolytes of polyvalent anions or cations was present.

All these results therefore confirm tihs conclusion that in the production of Liesegang rings of silver chromates, the formation of a colloid easily coagulable by the diffusing ions or an increased solubility are the important factors controlling the formation of periodic precipitates. Our contention is further corroborated by the fact from our observation of the formation of well defined Liesegang rings in a paste of barium sulphate containing potassium dichromate and sodium citrate into which a concentrated solution of silver nitrate is allowed to diffuse from the top. (vide Fig. 3). The necessity of the use of the paste is simply to keep the periodically precipitated material in its position, the colloidal condition of silver chromate necessary for the Liesegang ring formation being effected by the presence of polyvalent anion citrate.

Abstracts

The colloidal behaviour of silver chromate in producing periodic precipitation, specially in agar agar medium, has been studied. Silver chromate does not form any stable colloidal solution in agar agar sol but it has been observed by us that its colloidal solution may be obtained in the presence of sodium citrate, disodium hydrogen phosphate, aluminium nitrate and thorium nitrate solutions. Further, Liesegang rings of silver chromate in agar agar gel are formed in the presence of these salts.

Liesegang rings of silver chromate are also observed in the agar agar medium in presence of hydrogen ions, when chromic acid is taken in the gel in place of a chromate or dichromate solution.

Thus in the formation of Liesegang rings of silver chromate, the formation of a colloid easily coagulable by the diffusing ions or an increased solubility are the important factors.

Zusammenfassung

Das kolloide Verhalten von Silberchromat bei Erzeugung periodischer Fällungen besonders in Agar-Agar wurde untersucht. Silberchromat bildet keine stabile kolloide Lösung im Agar-Agar-Sol, doch wurde festgestellt, daß eine kolloide Lösung in Gegenwart von Natriumzitrat-, Binatriumhydrophosphat-, Aluminiumnitrat- und Thoriumnitrat-Lösungen erhalten werden kann. Daher können Liesegang-Ringe bei Gegenwart dieser Salze auch in Agar-Agar-Gelen entstehen.

Liesegang-Ringe von Silberchromat in Agar-Agar-Gelen lassen sich auch in Gegenwart von Wasserstoffionen erzeugen, so, wenn statt des Chromates oder der Bichromatlösung Chromsäure verwendet wird. Es sind also bei Bildung von Liesegang-Ringen aus Silberchromat die Bildung eines leicht durch diffundierende Ionen koagulierbaren Kolloids oder steigende Löslichkeit die wichtigen Faktoren.

Reference

1) Bradford, Biochem. J., **14**, 474 (1920); Alexander's „Colloid Chemistry", (New York, 1926).

2) Dhar and Chatterji, Kolloid-Z., **40**, 97 (1926). Chatterji and Rastogi, J. Indian Chem. Soc., **26**, 529. (1949), **28**, 128, 158, 732, (1951).

Aus den Chemischen Laboratorien der Universität von Allahabad, Allahabad Indien

Der Einfluß von Neutralsalzen auf die Leitfähigkeit des Quecksilber (II) sulfosalizylsäuresols*)

Von Rajen dra. S. Singh und Satya Prakash

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 24. Juli 1953)

Prakash und Mitarbeiter untersuchten in früheren Arbeiten (1) die Viskositätsänderung der Quecksilber(II)sulfosalizylsäure während der Gelierungszeit sowie die Bedingungen für die Gelbildung(2). Ferner diskutierte Prakash aus der magnetischen Doppelbrechnung (3) der Kolloidlösung die nicht kugelige Form der Teilchen im dispersen Zustand. Schließlich wurde auch die Bildung des Zirkon-sulfosalizylsäuregels unter verschiedenen Bedingungen betrachtet (4).

Wo. Ostwald und Mertens erwähnen (5), daß die kolloide Phase der Quecksilber-(II)sulfosalizylsäure in Gegenwart von Cl^-, Br^-, CN^- und SCN^--Jonen verschwindet. Diese Auflösungen der kolloiden Phase bei Behandlung mit NCl deuteten sie versuchsweise durch Bildung einer Verbindung desTypsNatrium(-3-chloromercuri-5-sulfo)-salizylat. Es sei aber schon hier darauf hingewiesen, daß in Gegenwart von Sulfat- oder Nitrationen sich das Kolloid keineswegs auflöst.

In vorliegender Arbeit untersuchen nun die Verf. Leitfähigkeitsänderungen der Quecksilber(II)sulfosalizylsäure in Gegenwart von Ionen, die vermutlich die kolloide Phase auflösen.

Experimentelles

Die Quecksilber(II)sulfosalizylsäure wurde hergestellt, indem frisch gefälltes und gut gewaschenes Quecksilber(II)oxyd in einer konzentrierten Lösung von 5-Sulfosalizylsäure (E. Merck) bis zur Bildung eines weißen Gels aufgelöst wurde. Das Gel wurde auf dem Wasserbad getrocknet, und das so erhaltene weiße Pulver, da hygroskopisch, in einer gut verschlossenen Flasche über Trockenmittel aufbewahrt. Eine abgewogene Substanzmenge wurde etwa eine Stunde in destilliertem Wasser gequollen, anschließend geschüttelt und auf das gewünschte Volumen verdünnt. Das so erhaltene Sol war fast klar. Für jedes Experiment lösten wir 1,5 g der Substanz in 100 ccm destilliertem Wasser.

Die Leitfähigkeiten wurden mit der Universalbrücke nach Kohlrausch (Fabrikat Hartmann und Braun) gemessen. Die Leitfähigkeitszelle befand sich in einem auf 33,4 $\pm$ 1° C konstant gehaltenem Thermostaten. 5 ccm Quecksilber(II)sulfosalizylsäuresol wurden mit verschiedenen in der Tabelle angegebenen Elektrolytkonzentrationen gemischt und auf 20 ccm mit Wasser aufgefüllt.

*) Übersetzt von Dipl.-Chem. Otto Broens-Marburg/Lahn.

Diskussion

Die kolloiden Eigenschaften der komplexen Quecksilberverbindungen der Sulfosalizylsäure sind von Wo. Ostwald und Mertens (5) ausgezeichnet dargestellt:

Tabelle 1a

Elektrolyt:	K Cl	K Br	K CNS
Zugesetzte ccm 0,04 Elektrolyt.	Leitfähigkeit $\times 10^{-3}\ \Omega^{-1}$		
0,0	3,691	3,695	3,726
0,6	3,726	3,717	3,802
1,2	3,748	3,748	3,833
1,8	3,770	3,771	3,865
2,4	3,802	3,794	3,904
3,0	3,833	3,826	3,928
3,6	4,009	4,000	4,091
4,2	4,224	4,217	4,268
4,8	4,414	4,416	4,461
5,4	4,615	4,626	4,634
6,0	4,614	4,709	4,843
6,6	5,000	5,020	4,961

Tabelle 1b

Elektrolyt	K_2SO_4	KNO_3
Zugesetzte ccm 0,04 N-Elektrolyt	Leitfähigkeit $10^{-3}\ \Omega^{-1}$	
0,0	3,688	3,705
1,0	4,052	3,963
2,0	4,438	4,279
3,0	4,832	4,633
4,0	5,231	4,915
5,0	5,646	5,188
6,0	6,124	5,554
7,0	6,545	5,832
8,0	6,936	6,160
9,0	7,409	6,480

10 ccm Sol enthielten jeweils 0,04831 g Hg für den K Cl- und K Br- und K NO_3- Versuch, 0,04899 g für K CNS und 0,04812 g Hg für K_2SO_4.

Sie unterschieden zwei Geltypen, das β-Gel, erhalten durch Behandeln der Sulfosalizylsäure mit Quecksilber(II)oxyd und anschließende Entfernung überschüssiger Sulfosalizylsäure, und das α-Gel, das die freie Säure enthält. Sie haben den Einfluß von Konzentration, Temperatur und Druck auf die Viskosität der Lösungen dieser Gele untersucht. Das β-Gel wird durch einen plötzlichen Anstieg oder Abfall der Viskosität gekennzeichnet. Am bemerkenswertesten ist ihre Beobachtung über die Viskosität der β-Gellösungen in Anwesenheit von Neu-

tralsalzen. Für Salze wie KCl, KCN und KCNS, die das Kolloid völlig auflösen, erniedrigt sich die Viskosität bei β-Gellösung von 1,247 auf 1,000. K NO_3, K_2SO_4, $K_2(COO)_2$ und Kaliumzitrat erhöhen die Viskosität und führen bei höheren Konzentrationen zur Fällung. Eigenartig ist der Einfluß des Kaliumbromids, da sich die Viskosität mit steigender Konzentration nicht sehr ändert, während sich die Lösung trübt.

Unsere Ergebnisse zeigen Leitfähigkeitszunahme der Quecksilber(II)sulfosalizylsäure mit steigender Neutralsalzkonzentration. Trägt man die Leitfähigkeit gegen die Neutralsalzkonzentration auf, so erhält man bei K_2SO_4 und KNO_3 eine Gerade mit konstanter Neigung (vgl. Tabelle und Abb. 1, a.)

Bei KCl, KBr und KCNS zeigen diese Geraden einen Knick (Abb. 1, oooo a b).

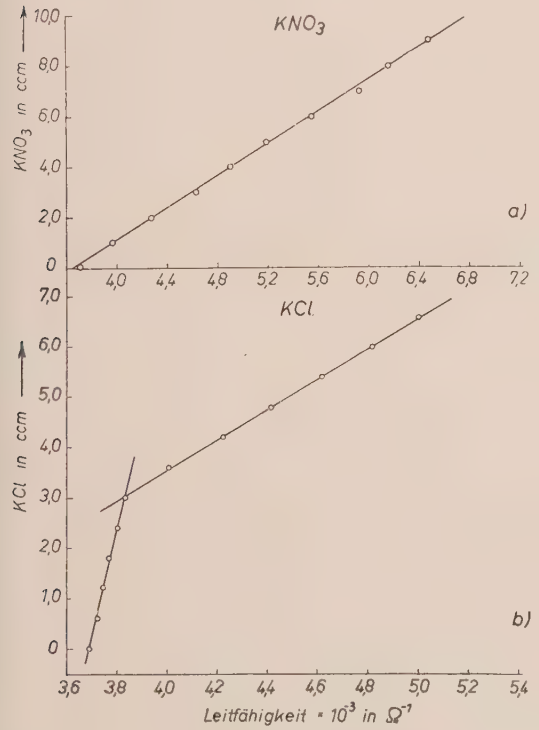


Abb. 1

Die zugesetzten Mengen KCl, KBr und KCNS betragen bei diesem Knick 3,025, bzw. 3,05 bzw. 3,15 ccm. In der folgenden Tabelle sind die Quecksilberkonzentrationen im Sol in g/l und die den Knickpunkten entsprechenden Elektrolytkonzentrationen in Normalitäten nochmals zusammengestellt:

Tabelle 3

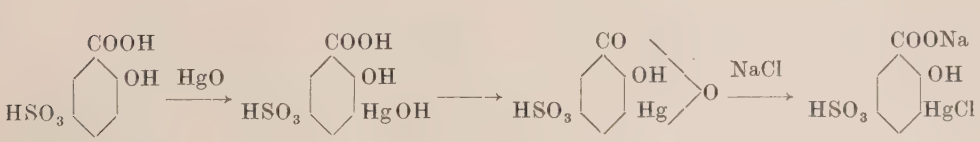
Elektrolyt	Quecksilberkonzentration	Elektrolytkonzentration
K Cl	0,06020	0,06049
K Br	0,06020	0,06085
K CNS	0,06105	0,06299

Man erkennt, daß in der Quecksilber(II)-sulfosalizylsäure einem g-Atom Quecksilber ein g-Äquivalent Salz entspricht. Auch Ostwald und Mertens (5) haben aus ihren Ergebnissen geschlossen, daß die Wirkung des KCl, KCN und des KCNS auf Quecksilber(II)sulfosalizylsäure in einer echten chemischen Verbindungsbildung besteht, weil äquivalente Mengen erforderlich sind. Die chemische Umsetzung mit Na Cl formulierten sie durch untenstehende Gleichung.

Wenn man vielleicht auch nur schwer dem von ihnen vorgeschlagenen speziellen Reaktionsverlauf zustimmen kann, so dürften auch unsere Ergebnisse zeigen, daß zwischen KCl, KBr und KCNS und Quecksilber(II)sulfosalizylsäure tatsächlich eine chemische Reaktion erfolgt. Weitere Untersuchungen hierüber sind im Gange.

Literatur

1) Prakash u. Mitarbeiter, J. Indian Chem. Soc. **6**, 394 (1929).
2) ders., J. Indian Chem. Soc. **7**, 367 (1930).
3) ders., J. Indian Chem. Soc. **11**, 449 (1934). Proc. Indian Acad. Soc. **4**, 332 (1936).
4) ders.,J. Indian Chem. Soc. **10**, 281, (1933). Z. anorg. Chem. **215**, 249 (1933).
5) Wo. Ostwald u. Mertens, Koll. Chem. Beih. **23**, 242 (1926).



Sulfosalizylsäure

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Szeged, Ungarn

Über Thermokraftvariationen bei Gelatine-Farbstoffphosphoren

Von L. Gombay

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 6. August 1953)

1. Einleitung

Aus der Doppelbrechung (1) und aus dem Röntgen-Diagramm (2) der stark gedehnten Gelatine schließt man auf eine Mizellargitter-Struktur. Nach den bisherigen Untersuchungen ist diese Kristallstruktur nicht so hoch ausgebildet, daß man die an den ursprünglichen, noch ungedehnten Proben aufgenommenen Röntgen-Diagramme gut auswerten könnte. Die Struktur der Gelatine-Farbstoffphosphore unterscheidet sich von der der reinen Gelatine nur in der Hinsicht, daß die in die Gelatine eingebauten Farbstoffmoleküle — wie es eine Reihe von Versuchen vermuten lassen — mit einer Wasserhülle umgeben sind (3).

Über die elektrische Leitfähigkeit der Gelatine-Farbstoffphosphore kann man bisher soviel aussagen, daß sie größtenteils Elektronenleiter und nur in sehr niedrigem Grade Ionenleiter sind; ihre spezifische Leitfähigkeit liegt zwischen der der Metalle und der von Isolatoren (4). Es ist auch bekannt, daß die spezifische Leitfähigkeit bei den Gelatine-Farbstoffphosphoren keine Materialkonstante ist, sondern in hohem Maße von ihrem Wassergehalt und Vorgeschichte abhängt, besonders von der Wärmebehandlung (5). Um noch weiteres über die elektrische Leitfähigkeit der Gelatine-Farbstoffphosphore aussagen zu können, scheint es zweckmäßig, Thermokraftvariationen zu untersuchen.

2. Versuchsanordnung und Meßmethode

Die zu den Messungen verwendeten Phosphorplatten wurden nach den in unserem Institut gebrauchten Methoden hergestellt (6). Der Farbstoff war Rhodulin Orange N (Fabrikat Grübler). Die Konzentration der Gelatine-Farbstoffphosphore wird im folgenden in g Farbstoff pro ccm trockener Gelatine gegeben. Es wurden Phosphorplatten von 30 mm Länge, 2 mm Breite und 0,1 mm Dicke verwendet. Die für die Messungen in Betracht kommende Länge der sämtlichen Phosphorplatten wurde durch den konstanten Abstand der Elektroden bestimmt. Die Breite der Platten war wegen der Präzision des zum Ausschneiden konstruierten Messers immer dieselbe, die Dicke schwankte um ± 0,005 mm.

Die Thermokraftmessung konnte wegen der geringen Leitfähigkeit der Phosphorplatten nur mit einem empfindlichen Elektrometer (Günther & Tegethmeyer) durchgeführt werden. Die Empfindlichkeit war 150—200 Skalenteile pro Volt. Die Meßvorrichtung wird in Abb. 1 dargestellt. Es wurden zwei Kupferklötze (Cu) verwendet, die mittels Zapfen (H) elektrisch geheizt, temperiert wurden. Die Phosphorplatten (P) wurden an beiden Enden mit Pt-Elektroden (Pt) versehen und zwischen Glimmerisolation (G) in die Kupferklötze eingespannt. Zur Temperaturmessung dienten Kupfer-Konstantan-Thermoelemente. Das Thermoelement T_1 mißt die Temperatur der wärmeren Elektrode, während T_2 die Temperaturdifferenz der beiden Elektroden gibt.

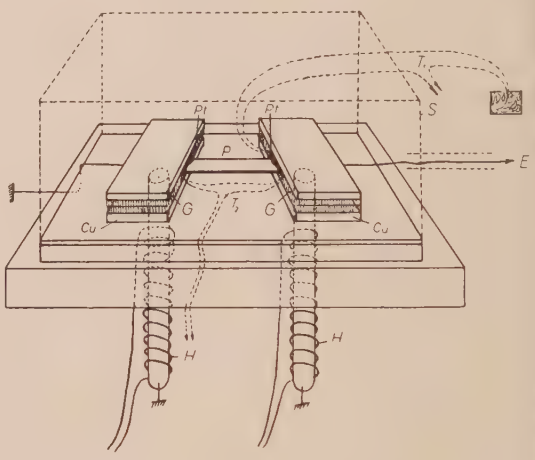


Abb. 1. Apparatur im Prinzip

Es wurde bei den Messungen sehr sorgfältig auf die vollkommene Abschirmung geachtet und deshalb die Heizung mit Gleichstrom vorgenommen. Aus demselben Grunde wurden die Kupferklötze auch noch jeder für sich geerdet und mit der Phosphorplatte in einen Abschirmkasten (S) gesondert eingebaut, durch welchen die Phosphorplatte auch von den Heizöfen separiert wurde. Die wärmere Pt-Elektrode führte abgeschirmt zum Elektrometer (E). Die Thermoelemente samt Instrumenten waren nur zur Eichung der Heizkörper an die Meßeinrichtung angeschlossen. Während der Messung selbst wurde die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung nur durch die Änderung des durch die Heizöfen fließenden Stromes geregelt. Der Strom der Heizöfen war so eingestellt, daß die gleichmäßige Temperaturerhöhung der Einspannstellen 1 °C/min, die Temperaturdifferenz derselben 5° C war. Um alle Störungen möglichst auszuschalten, dienten Platinplättchen als Kontakt-Elektroden. Außer der Thermokraft wurde auch die asymmetrische Leitfähigkeit (Detektoreffekt) mit Hilfe eines Diodenprüfers untersucht (7). Das Tischchen des Diodenprüfers wurde mit einem Platinplättchen überdeckt, auf dem die Phosphorplatte lag. Die Spitze — von der üblichen Form und Größe —

wurde ebenfalls aus Platin verfertigt, damit der Gelatine-Farbstoffphosphor nur mit Platin in Berührung war.

3. Meßergebnisse

Der Quotient aus Thermokraft und Temperaturdifferenz, die eigentliche sogenannte Thermokraft, wurde als Funktion der Temperatur dargestellt. Es ist zu bemerken, daß die einzelnen Phosphorplatten quantitativ nie genau dieselben Meßresultate geben, auch unter anscheinend gleichen Umständen nicht; das qualitative Verhalten ist aber dasselbe. Abb. 2 zeigt die Thermokräfte der bei 20° C Temperatur und Zimmerfeuchtigkeit aufbewahrten Gelatine-Farbstoffphosphore (sogenannte normale Phosphorplatte). Außer dem bei den Phosphoreszenzmessungen gebräuchlichen Konzentrationsintervall (^{10}log Konz $= -1{,}5$ bis -4) wurden auch reine Gelatine und Farbstoffphosphore von größerer Konzentration (^{10}log Konz $= -1$, $-0{,}5$) untersucht. Die Platte von -1 hat manchmal den Farbstoff vollständig aufgenommen, die von $-0{,}5$ löst ihn jedoch nie restlos; darum ist der Farbstoff bei diesen Platten zum Teil ungelöst. Die Kurven der Abb. 2 zeigen, daß unter den gegebenen Untersuchungsverhältnissen die Thermokräfte der Gelatine-Farbstoffphosphore von gebräuchlicher Farbstoffkonzentration bei niedrigeren Temperaturen (ca. 20—90° C) — an der wärmeren Berührungs-Elektrode gemessen — ein positives Vorzeichen haben; über ca. 100° C wird die Thermokraft negativ. Bei den größeren Farbstoffkonzentrationen zeigen sich nur negative Thermokräfte anstatt des positiven Vorzeichens bei der reinen Gelatine. Es ist bemerkenswert, daß die Gelatine-Farbstoffphosphore vom kräftigsten Phosphoreszenzlicht (^{10}log Konz. $= -2, -2{,}5$) die größten Werte sowohl bei den negativen als auch bei positiven Thermokräften zeigen.

Die Eigenschaften der Gelatine-Farbstoffphosphore werden von ihrem Wassergehalt sehr stark beeinflußt. Deshalb wurden die Thermokräfte solcher Gelatine-Farbstoffe gemessen, die sich während 24 Stunden im gesättigten Wasserdampf von 20° C befinden. (Diese Phosphorplatten werden im folgenden feuchte Platten genannt.) Die bei den feuchten Platten erhaltenen Meßergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt. Auf Grund der Abb. 3 kann im allgemeinen festgestellt werden, daß die feuchten Platten den gleichen Kurvenverlauf geben wie die normalen Platten.

Weiter werden die normalen Phosphorplatten während 24 Stunden bei 100° C entwässert und anschließend die Thermokräfte gemessen. In Abb. 4 sind die Thermokräfte der entwässerten Gelatine-Farbstoffphosphore ersichtlich. Die Meßergebnisse zeigen, daß die Thermokräfte der entwässerten Platten dasselbe Vorzeichen haben wie die der normalen und der feuchten Platten, in beiden (positiven und negativen) Bereichen erhalten wir aber größere Werte für die Thermokräfte.

Die Extremwerte der Thermokräfte sind nochmals in Tab. 1 zusammengefaßt.

In Abb. 5 ist die asymmetrische Leitfähigkeit der feuchten Phosphorplatten (^{10}log Konz. $= -1$) wiedergegeben. Die Asymmetrie der Leitfähigkeit ist an sich gering (1 : 4). Die Ströme sind zudem

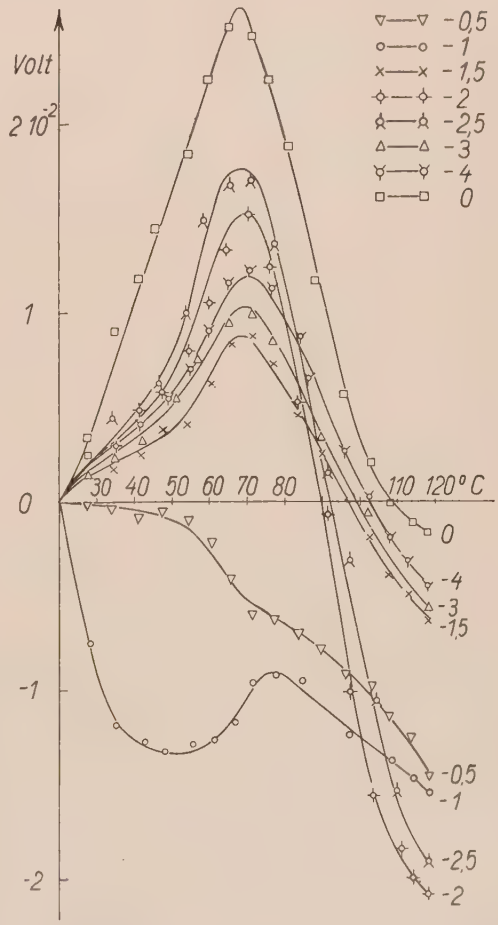


Abb. 2. Thermokräfte als Funktion der Temperatur bei verschiedener Farbstoffkonzentration und normaler Feuchtigkeit

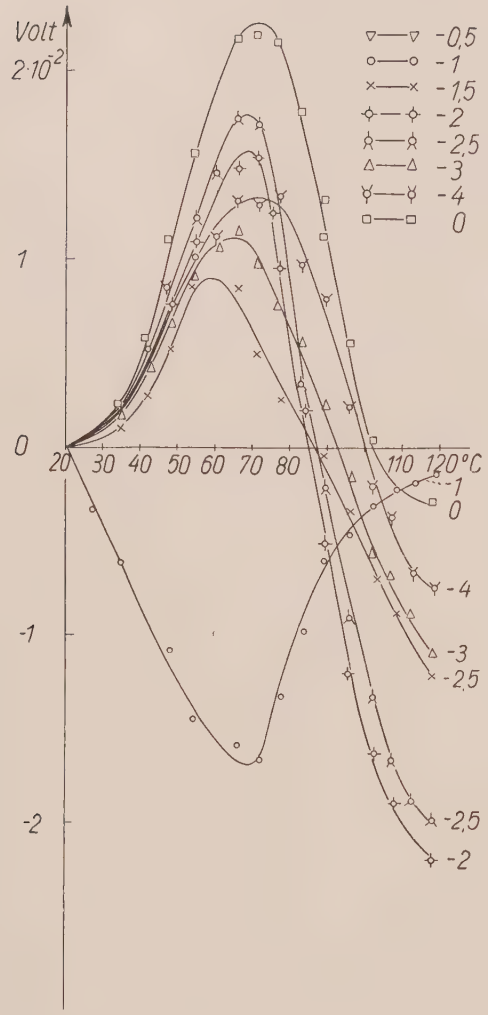


Abb. 3. Dasselbe wie Abb. 2, wasserdampfgesättigt.

Abb. 4. Dasselbe wie Abb. 2, getrocknet.

wegen des großen Widerstandes sehr klein und nehmen mit der Zeit ab.

4. Diskussion der Meßergebnisse

Im Vergleich zu den Kristallphosphoren sind die Gelatine-Farbstoffphosphore schwer definierbare Kolloidphosphore, was bei der Diskussion der Meßergebnisse zu beachten ist. Deshalb kann man weder bei den Messungen noch bei den Gesetzmäßigkeiten vollständig exakte Ergebnisse erwarten.

Wenn man die Gitterstruktur der Gelatine berücksichtigt, lassen sich die in Gelatine-Farbstoffphosphore eingebauten

Tabelle I

	Maximum (Einheit: 10^{-2} Volt)					bei 118° C erreichte Werte (Einheit 10^{-2} V)				
^{10}log Konz.	— 1,5	— 2	— 2,5	— 3	— 4	— 1,5	— 2	— 2,5	— 3	— 4
Phosphor normal	0,88	1,76	1,52	1,04	1,2	— 0,62	— 2,08	— 1,92	— 0,58	— 0,44
Phosphor feucht	0,88	1,58	1,76	1,1	1,3	— 1,12	— 2,2	— 2	— 1,1	— 7,6
Phosphor entwässert	2,8	3,8	3,9	3,04	3,32	— 1,84	— 2,38	— 2	— 1,78	— 0,8

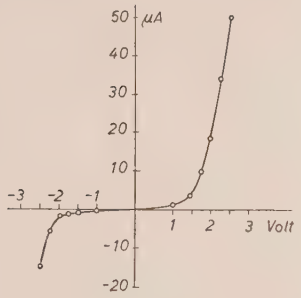


Abb. 5. Gleichrichtercharakteristik einer Probe

Farbstoffmoleküle als Störstellen ansehen. So können die Gelatine-Farbstoffphosphore als Halbleiter betrachtet werden. Das gilt auch für die reine Gelatine; sie enthält ja immer anorganische Störstellen.

Werden die Gelatine-Farbstoffphosphore als Halbleiter angenommen, so muß man nachprüfen, ob hier Defektleitung (n-Leitung) oder Überschußleitung (p-Leitung) vorliegt. Zur Beantwortung dieser Frage kann bekanntlich das Vorzeichen der Thermokraft oder des Hall-Effektes dienen (8). Es kann wegen des hohen Widerstandes nur ersteres verwandt werden; die abgeschätzten Werte der Hall-Spannung bleiben nämlich um Größenordnungen unter der Meßgrenze. Es ist bekannt, daß für die Elektronengase bei Überschußleitern die Elektronen von der wärmeren Berührungsstelle durch den Halbleiter zu der kälteren wandern. Das bedeutet, daß die Thermokraft bei Überschußleitung das normale (negative) Vorzeichen, bei Defektleitung das anomale (positive) zeigt.

Nach dieser Betrachtungsweise besagen die Meßergebnisse, daß Gelatine-Farbstoffphosphore sowohl Elektronenspender (Donatoren), als auch Elektronenfänger (Akzeptoren) zu enthalten scheinen, also gemischte Halbleiter darstellen. Dasselbe gilt auch von der reinen Gelatine. Bei gegebener Temperatur äußert sich die Natur der jeweils überwiegenden Zahl von ionisierten Störstellen im Vorzeichen der Thermokraft. Demnach wären bei niedrigeren Temperaturen die Akzeptoren, bei höheren die Donatoren in überwiegender Zahl ionisiert. Die reine Gelatine ist mehr ein Überschußleiter; die Farbstoffmoleküle wirken als Akzeptoren. Diese Hypothese scheint durch die Tatsache bestätigt zu werden, daß die Gelatine-Farbstoffphosphore von großer Farbstoffkonzentration ($-0{,}5$, -1) in allen untersuchten Fällen nur Defektleitung zeigen, während reine Gelatine (im selben Temperaturbereich) eine fast reine Überschußleitung ergibt. Der Temperatureffekt ist am größten bei den am stärksten phosphoreszierenden Gelatine-Farbstoffphosphoren ($^{10}\log$ Konz. $= -2, -2{,}5$).

Bei Vergleich der Ergebnisse an normalen, feuchten und entwässerten Phosphorplatten muß man berücksichtigen, daß die normalen und feuchten Platten ihren Wassergehalt mit wachsender Temperatur größtenteils wieder verlieren, während die entwässerten Platten schon vor der Messung entwässert sind. Vergleicht man die Meßergebnisse auf Grund der Abb. bzw. der Tabelle, so wird klar, daß die Ionisierbarkeit der Störstellen mit der Entwässerung steigt. Diese Tatsache entspricht den Ergebnissen, nach welchen die entwässerten Gelatine-Farbstoffphosphore auch einen größeren äußeren und inneren Photoeffekt zeigen als normale Proben (9).

Der Gelatine-Farbstoffphosphor hat einen großen Widerstand und eine schlechte asymmetrische Leitfähigkeit. Der Phosphor wird bei der kleinen Berührungsfläche des Punktkontaktes wegen der großen Ionen-Stromdichte rasch verändert. Hauptsächlich wegen der damit entstehenden Stromverminderung ist der Phosphor für eine Anwendung unbrauchbar. Man kann nur die Tatsache der asymmetrischen Leitung der Gelatine-Farbstoffphosphore verwenden, um ihre Halbleitereigenschaften zu stützen.

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged vollendet. Herrn Prof. A. Budó, Direktor des Institutes für Experimentalphysik Szeged, und Herrn Prof. A. Buzágh, Direktor des Institutes für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie Budapest, möchte ich für die wertvollen Diskussionen herzlichst danken.

Zusammenfassung

Es wurden die Thermokraftvariationen an normalen, entwässerten und feuchten Gelatine-Farbstoffphosphoren beim Tempern untersucht. Die größten Werte der Thermokräfte zeigen die entwässerten Gelatine-Farbstoffphosphore von stärkster Phosphoreszenz. Man kann die Vorzeichen der Thermokräfte und die asymmetrische Leitung der Gelatine-Farbstoffphosphore als Hinweis auf ihre Halbleitereigenschaft deuten.

Literatur

1) Frey-Wyssling, A., Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas, (Berlin, 1938); Möhring, A., Ambronn-Festschrift, Kolloidchem. Beih. **23**, 162 (1927); Frey Wyssling, A., Protoplasma, **25**, 261 (1936).

2) Gerngroß, O. und J. R. Katz, Kolloid Z. **39**, 181 (1926).
3) Gombay, L., Kolloid Z. **101**, 157 (1942).
4) Gombay, L., Kolloid Z. **100**, 350 (1942); Acta Chem. et Phys. **2**, 1 (1948); Acta Chem. et Phys. **2**, 241 (1950).
5) Gombay, L., Kolloid Z. **100**, 3 (1942).
6) Fröhlich, P. und L. Gombay, Kolloid Z. **94**, 147 (1941).
7) Torrey, H. C. and H. A. Whitmer, Crystal Rectifiers (New York and London 1948).
8) Shockley, W., Electrons and Holes in Semiconductors (Toronto, New York, London 1951); Hintenberger, H., Z. Naturforschg. **1**, 13 (1946) und Z. Phys. **119**, 2 (1942); Bauer, K., Ann. der Phys. **38**, 84 (1940).
9) Gombay, L., Kolloid Z. **101**, 157 (1942); Acta Chem. Phys. **2**, 5, 196 (1949).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität von British Columbia, Vancouver, Canada

Über die Kinetik von Zermahlungsvorgängen II.

Von O. Theimer

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Juli 1953)

1. *Einleitung*

In zwei vorhergehenden Arbeiten (1, 2) wurde in enger Fühlungnahme mit G. F. Hüttig eine kinetische Theorie der Zermahlungsvorgänge entwickelt, die im wesentlichen zwei Ziele verfolgt. Erstens soll die Theorie technische Probleme, z. B. die Abhängigkeit der Mühlenleistung von Korngröße und anderen Parametern, aufklären, und zweitens soll sie eine Verbindung zwischen der statistisch-phänomenologischen Betrachtungsweise der Zermahlungstechnik und der physikalischen Theorie elementarer Bruchprozesse herstellen. Für beide Zwecke erwies es sich als zweckmäßig, ein Schema einzuführen, das eine weitgehende Analogie zum Formalismus der chemischen Kinetik besitzt. Entsprechend dieser Analogie treten in dem Schema einerseits Größen auf, die die „Konzentration der Reaktionspartner der Zermahlungsreaktion" darstellen, und andererseits Geschwindigkeitskoeffizienten, mit deren Hilfe der zeitliche Ablauf der Reaktion beschrieben wird. Diese Geschwindigkeitskoeffizienten bilden das Kernstück der ganzen Theorie. Sie können im Prinzip sowohl statistisch aus Zermahlungsexperimenten als auch durch das Studium von Bruchvorgängen an einzelnen Teilchen ermittelt werden und bilden so das Bindeglied zwischen Zermahlungsprozessen und isolierten Bruchvorgängen. Sie ermöglichen es ferner, die „Zermahlungscharakteristik" und „Bildungscharakteristik" zu berechnen, also jene Zermahlungsfunktionen, die die oben erwähnten technischen Fragen beantworten. Und schließlich erlauben sie eine Einteilung der Zermahlungsvorgänge in Reaktionen 1., 2., ... und gemischter Ordnung, je nach der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten von der Konzentration der Reaktionspartner.

Um alle diese Möglichkeiten voll auszunützen, ist es entscheidend, die Geschwindigkeitskoeffizienten aus den Resultaten von Zermahlungsexperimenten zu berechnen. Dies wurde in einer vorhergehenden Arbeit (2) für den einfachen Fall einer rein exponentiellen Zermahlung 1. Ordnung (vergl. dazu Abschnitt 2) exakt und für kompliziertere Fälle näherungsweise durchgeführt. Die physikalische Natur der vorgeschlagenen Näherungsmethode und ihr quantitativer Einfluß auf den numerischen Wert der Resultate wurden aber nicht näher untersucht. Das bedeutet eine Lücke in der Theorie, weil es ja gerade jene nur näherungsweise lösbaren komplizierten Zermahlungsprobleme sind, die in der Praxis ausschließlich vorkommen. Um diese Probleme in Angriff zu nehmen, wird die Zermahlungskinetik in der vorliegenden Arbeit für Prozesse höherer Ordnung formuliert, und im Anschluß daran werden Näherungsmethoden zur Lösung der auftretenden Gleichungen untersucht. Es zeigt sich dabei, daß alle bisherigen Resultate unverändert beibehalten werden können und in den meisten Fällen recht gute Lösungen darstellen.

2. *Zermahlungskinetik**)

Die in der Zermahlungskinetik bisher verwendeten Größen sind die Häufigkeit H_x und der Rückstand R_x als Konzentrationsmaße und die Geschwindigkeitskoeffizienten $h_{xx'}$ und $r_{xx'}$, definiert durch die Gleichungen

$$H_{xx'} = H_x h_{xx'} , \qquad [1a]$$

$$\dot{R}_x = \sum_{x'} R_{x'} \; r_{xx'} . \qquad [1b]$$

*) Zur näheren Erläuterung der vorkommenden Begriffe und Rechenmethoden wird auf die früheren Arbeiten (1, 2) verwiesen.

Hier stellt $H_{xx'}$ die pro Zeiteinheit aus der Kornklasse x in die Kornklasse x' übergehende Stoffmenge dar. Die Koeffizienten $h_{xx'}$ und $r_{xx'}$ sind jederzeit durch die Beziehungen

$$r_{xx'} = \sum_{y \gtreqless x+1} (\pm h_{(x'+1)y} \mp h_{x'y}), \qquad [2a]$$

oberes Vorzeichen $\left.\begin{matrix}\\ \geqq\end{matrix}\right\}$ Zeichen gilt für $(x'+1)$, $x' \leqq x$.

$$h_{xx'} = \sum_{y<x} (r_{(x'-1)y} - r_{x'y}), \qquad [2b]$$

miteinander verknüpft.

Die Reaktionsordnung ist durch die folgenden Gleichungen festgelegt:

$$h_{xx'} = \text{const}/H_x \text{ oder } H_{xx'} = \text{const}, \qquad [3a]$$

$h_{xx'}$ = const, d. h. unabhängig von der Zeit bzw. der durch die H_x bestimmten Korngrößenverteilung, [3b]

$$h_{xx'} = \sum_y h^y_{xx'} H_y, \qquad [3c]$$

$$h_{xx'} = \sum_{yy'} h^{yy'}_{xx'} H_y H_{y'}, \qquad [3d]$$

$$h_{xx'} = h^0_{xx'} + \sum_y h^y_{xx'} H_y + \sum_{yy'} h^{yy'}_{xx'} H_y H_{y'} + \ldots \qquad [3e]$$

Hier sind durch die Gln. [3a, b, c, d, e] Zermahlungsvorgänge 0., 1., 2., 3. und gemischter Ordnung definiert.

Zur Berechnung der $h_{xx'}$ geht man von dem Gleichungssystem [4] aus, das aus Gl. [1b] durch wiederholtes Differenzieren nach der Zeit hervorgeht*):

$$\dot{R}_x = \sum_{x'} R_{x'} r_{xx'},$$

$$\overset{(2\cdot)}{R}_x = \sum_{x'} \dot{R}_{x'} r_{xx'} + R_{x'} \dot{r}_{xx'}, \qquad [4]$$

$$\overset{(3\cdot)}{R}_x = \sum_{x'} \overset{(2\cdot)}{R}_{x'} r_{xx'} + 2 \dot{R}_{x'} \dot{r}_{xx'} + R_{x'} \overset{(2\cdot)}{r}_{xx'},$$

Für den Fall von Zermahlungen 1. Ordnung sind die $r_{xx'}$ unabhängig von der Zeit, und alle ihre Ableitungen verschwinden. Zur Bestimmung der n unbekannten $r_{xx'}$ müssen dann Systeme von n linearen Gleichungen gelöst werden, wobei n die willkürlich wählbare Anzahl der Kornklassen ist, für die die Beziehung $n = x_{\max}/\Delta$ gilt. ($x_{\max}$ = größter Korndurchmesser, Δ = Kornklassenbreite). Da man aus linearen Gleichungen kaum mehr als 4 Unbekannte mit einem erträglichen Zeitaufwand berechnen kann, ist die erzielbare Genauigkeit, d. h. die praktisch zulässige Kornklassenzahl, klein und kann kaum den Wert 4 überschreiten, soferne man nicht irgendwelche vereinfachende Zusatzannahmen (z. B. Abwesenheit von Sinterungsvorgängen) macht.

Es erhebt sich nun die Frage, wie man aus den experimentellen Werten für die R_x erkennt, ob man es mit einer Zermahlung 1. oder höherer Ordnung zu tun hat. Dafür lassen sich die folgenden Regeln aufstellen:

a) Da der Rückstand R_{n-1} mit der Besetzung der höchsten Kornklasse H_n identisch ist, muß er im Fall von Zermahlungen erster Ordnung eine rein exponentielle Zeitabhängigkeit der Form

$$R t_{n-1} = R^0_{n-1} \; e^{a_{n-1} t} \qquad [5]^*)$$

aufweisen; andernfalls ist die Zermahlung bestimmt nicht 1. Ordnung.

b) Wenn R_{n-1} eine rein exponentielle Zeitabhängigkeit besitzt, dann muß bei Reaktionen 1. Ordnung noch die zusätzliche Bedingung erfüllt sein, daß die aus den Koeffizienten der rechten und linken Seite des Systems [4] gebildete unendliche Matrix den Rang n hat.

c) Die Zermahlung ist immer dann von 1. Ordnung, wenn sämtliche Rückstände R_x rein exponentielle Zeitfunktionen sind. Es gilt dann (2)

$$r_{xx'} = \delta(x\,x'), \qquad [6a]$$

$$h_{xx'} = \left.\begin{matrix} 0 \\ a_{(x'-1)} - a_{x'} \end{matrix}\right\} \text{ Für } \begin{matrix} x < x' \\ x > x' \end{matrix}, \qquad [6b]$$

$$a_x = \dot{R}_x / R_x.$$

Wenn die Bedingung b) nicht erfüllt ist, dann ist die Zermahlung von höherer Ordnung. Der einfachste Fall ist dann eine gemischte Zermahlung 1. und 2. Ordnung vom Typ [3e], bei dem man lineare Gleichungen von der Form

$$\overset{(i+1)\cdot}{R}_x = \sum_{x'} \overset{(i\cdot)}{R}_{x'} \left(r^0_{xx'} + \sum_y r^{ry}_{xx'} \overset{(i\cdot)}{R}_y\right) \qquad [7]$$

zu lösen hat, die $n(n+1)$ Unbekannte enthalten. Das schließt eine exakte Berechnung der $h_{xx'}$ und $r_{xx'}$ praktisch aus. Es

*) Man kann natürlich auch von einer der Gl. [1b] ähnlichen Beziehung für $\dot{H}_x$ ausgehen. Die mathematischen Deduktionen werden aber dann unvergleichlich komplizierter, besonders bei einer rein exponentiellen Zeitabhängigkeit von H_x, während letztere bei R_x den einfachsten und exakt lösbaren Fall darstellt. Das kommt daher, daß der Rückstand bei der Zermahlung immer nur Material an die niedrigeren Kornklassen abgibt, während die Häufigkeit H_x daneben auch noch einen Zuschuß an Material von höheren Kornklassen erhält.

*) Der obere Index t und o bezeichnet die Zermahlungsdauer.

müssen nun Näherungsmethoden herangezogen werden, die im nächsten Abschnitt besprochen werden sollen.

3. *Näherungsmethoden zur Berechnung der* $h_{xx'}$.

In Analogie zu dem bei rein exponentiellen Zermahlungen erfolgreichen Verfahren führen wir die Funktion $A_x = \dot{R}_x/R_x$ ein und stellen die Ableitungen von R_x als Funktion von $R_{x'}, A_x$ und den Ableitungen von A_x dar. Man erhält dann aus den Gleichungen [4] ein äquivalentes System von Gleichungen der Form

$$R_x A_x = \sum_{x'} R_{x'} r_{xx'} ,$$

$$R_x A^2{}_x (1 + \dot{A}_x/A^2{}_x) = \sum_{x'} R_{x'} (A_{x'} r_{xx'} + \dot{r}_{xx'}), \quad [8]$$

$$R_x A^3{}_x (1 + 3\dot{A}_x/A^2{}_x + \overset{(2\cdot)}{A}_x/A^3{}_x) = \sum_{x'} R_{x'} \cdot$$

$$\cdot (A^2{}_{x'} r_{xx'} + 2 A_{x'} \dot{r}_{xx'} + \dot{A}_{x'} r_{xx'} + \overset{(2\cdot)}{r}_{xx'}),$$

Man rechnet leicht nach, daß diese Gleichungen durch die Funktionen

$$r_{xx'} = A_x \delta (xx') \quad [9]$$

gelöst werden.

Diese Lösung ist völlig exakt und nur insofern eine Näherung, als sie nicht eindeutig ist. Dies kommt daher, daß das System [8] grundsätzlich weniger Bestimmungsgleichungen als Unbekannte enthält, so daß die letzteren wohl richtig, aber nicht eindeutig ermittelt werden können. Der Grund für die Unterbestimmung ist darin zu sehen, daß jede neue Differentiation und damit jede neue Zeile des Systems [8] zusätzliche Unbekannte in den höheren Ableitungen der $r_{xx'}$ mit sich bringt. Die Unterbestimmung verschwindet allerdings immer dann, wenn die $r_{xx'}$ als Zeitfunktionen angesetzt werden, die mit einer endlichen Anzahl von unbekannten Parametern dargestellt werden können. Wählt man dafür aus physikalischen Gründen eine Funktion höchstens 2. Ordnung der Form [3e], dann wird man nicht erwarten dürfen, daß die A_x, deren algebraische Form als Funktion der Zeit durch das Experiment eindeutig vorgegeben ist, noch immer exakte Lösungen darstellen. Die Größenordnung des in Gl. [9] implizierten relativen Fehlers der r_{xx} (mit $x = x'$) läßt sich jedoch einfach feststellen. Sie ist nämlich offensichtlich mit der Größenordnung des Gliedes $\dot{A}_x/A^2{}_x$ im System [8] identisch, das zusammen mit den vernachlässigbaren höheren Ableitungen der A_x die Abweichung von der rein exponentiellen Zermahlung bedingt. Von derselben Größenordnung relativ zu den $r_{xx'}$ sind natürlich auch die Zusatzglieder $r^y{}_{xx'} R_{x'}$ in Gl. [7], die den Anteil der Reaktionen 2. Ordnung an der Zermahlung beschreiben, und die $r_{xx'}$ mit $x \neq x'$, die im Rahmen der Näherungsmethode immer Null sind.

Eine genauere Bestimmung der $r_{xx'}$ und $r^y{}_{xx'}$ könnte am besten mit Hilfe eines Iterationsverfahrens bewältigt werden, das mit den eben besprochenen Lösungen [9] als erster Näherung beginnt. Man könnte dabei noch berücksichtigen, daß alle r_{xx} immer exakt Null sind und daß die $r_{xx'}$ mit $x > x'$ Sinterungsprozessen entsprechen und daher i. a. auch vernachlässigbar klein sein werden. Schließlich sind die Lösungen noch dadurch beschränkt, daß viele der Koeffizienten R_x und $\overset{(i\cdot)}{R}_x$ in den Gln. [7] so klein sind, daß sie gegenüber den restlichen Koeffizienten vernachlässigt, d. h. zunächst null gesetzt werden dürfen. Unter Berücksichtigung aller dieser Vereinfachungsmöglichkeiten läßt sich das Iterationsverfahren bei Beschränkung auf nur 4 Kornklassen gerade noch durchführen. Es ist jedoch ungeeignet als technisches Auswertungsverfahren und auch für rein wissenschaftliche Zwecke nicht sehr einladend; außerdem hat es den Nachteil, daß es keine expliziten Formeln für die interessierenden Größen liefert.

Für Reihenuntersuchungen kommt zweifellos nur die Näherungsformel [9] in Frage. Auch hier muß man sich noch überlegen, wie die Funktionen A_x und $\dot{A}_x$ rasch ermittelt werden können. Man kann zwischen graphischen und rechnerischen Verfahren wählen, doch wird man in allen Fällen zweckmäßigerweise zuerst $ln\ R_x$ bzw. $2{,}3 \cdot \log R_x$ als Funktion der Zeit ermitteln. Die Tangente dieser Kurve gibt dann A_x, und die zweite Ableitung gibt $\dot{A}_x$. Die Ableitungen von $ln\ R_x$ können entweder in der üblichen Weise graphisch gefunden werden oder näherungsweise rechnerisch mit Hilfe der Ausgleichsformel $ln\ R_x^t = ln\ R_x^o + a_x t + b_x t^2$. In vielen Fällen ist der doppelte Logarithmus von R_x nahezu eine lineare Funktion von t. Dies entspricht der Beziehung

$$\ln R_x^t = \ln R_x^0 e^{b_x t} = A_x/b_x , \quad [10a]$$

bzw.

$$ln\ ln\ R_x^t = ln\ ln R_x^0 + b_x t, \quad [10b]$$

wobei b_x als Neigungswinkel der Geraden $ln\ ln\ R_x = f(t)$ gefunden werden kann. Diese doppeltlogarithmische Auswertung ist deshalb günstig, da man hier mit 2 Werten für den Rückstand vor und nach einer einzigen Mahlung auskommt. Für den relativen Fehler $\dot{A}_x/A_x^2$ findet man in diesem Fall den Wert $1/ln\ R_x$; d. h. der relative Fehler nimmt mit steigender Korngröße zu. Diese Tendenz wird durch den Umstand kompensiert, daß in der höchsten Kornklasse r_{xx} notwendigerweise gleich A_x*) und der Fehler daher null ist und daß der Fehler aus physikalischen Gründen nur langsam und kontinuierlich gegen kleinere Korngrößen zu anwächst. Daraus ergibt sich, daß der relative Fehler der nach Gl. [9] bestimmten r_{xx} in den mittleren Kornklassen am größten ist und dort Werte bis ungefähr ± 30 % annehmen kann. Damit ist der durch die Näherungsmethode bedingte Fehler quantitativ festgelegt und, nach meiner Meinung, für die Zwecke von Serienuntersuchungen als zulässig klein gefunden. Andererseits verleiht gerade die Existenz dieses Fehlers der ganzen Zermahlungstheorie eine gewisse Elastizität und befreit sie von einigen physikalisch unbefriedigenden Zügen, die sie bei exakter Gültigkeit des Auswertungsverfahrens besitzen würde. Diese Punkte werden im nächsten Abschnitt behandelt werden.

4. *Diskussion der Grundformeln der Zermahlungskinetik*

Entsprechend den Ergebnissen dieser und der vorhergehenden Untersuchung (2) wird die angewandte Zermahlungskinetik von zwei Formeln beherrscht:

$$Z^* = -A = -\dot{R}/R = -\dot{R}^* H/R, \qquad [11a]$$

$$B^* = h = \Delta\, \delta Z^*/\delta x. \qquad [11b]$$

Diese Formeln gelten in obiger Form nur für sehr kleine Intervallbreiten Δ. Die für breite Kornklassen gültigen Beziehungen mögen in der vorhergehenden Arbeit nachgelesen werden. In den Gln. [11] wurde der Index x absichtlich weggelassen, weil diese Beziehungen zu jeder Zeit für alle x gültig sind. Zu den Geschwindigkeitskoeffizienten h ist noch zu sagen, daß sie eigentlich durch 2 Indices festgelegt werden müssen. Da aber im Rahmen des vorgeschlagenen Näherungsverfahrens alle $h_{xx'}$ mit demselben Index x gleich sind, ist es ausreichend, sie mit nur einem Index x zu bezeichnen, der angibt, in welche Kornklassen das Mahlprodukt übergegangen ist, unabhängig von seinem Ausgangspunkt. Dieser Index wurde in Gl. [11] aus den schon genannten Gründen weggelassen.

Die Unabhängigkeit der $h_{xx'}$ vom ersten Index x ist einer jener Züge der Zermahlungskinetik, die physikalisch etwas unbefriedigend erscheinen. Sie besagt, daß sich alle Körner insofern einheitlich verhalten, als sie unabhängig von ihrer individuellen Größe pro Zeit und Mengeneinheit die gleiche Menge an kleineren Körnern in die einzelnen Kornklassen entsenden. Sofern man nur an den Abrieb von großen Teilchen denkt, ist das wohl das natürlichste Verhalten und wird kaum Anlaß zu Bedenken geben. Eine gleichartige Reaktion wird den verschieden großen Körnern aber auch bei Zersplitterungen zugeschrieben und dürfte dann i. a. eine Vergewaltigung der Tatsachen darstellen. Ein wenn auch nur mäßig individuelles Verhalten ist wahrscheinlich der Normalfall und wird von der Theorie als Abweichung vom Näherungswert auch ohne weiteres zugelassen; es wird aber von der Theorie auf relative Schwankungen von maximal ± 30 % eingeschränkt und ist daher kleiner, als man vielleicht nach flüchtiger Überlegung erwartet hätte.

Eine ähnliche Situation ergibt sich für die $h_{xx'}$ mit $x' < x$, die ein Maß für die beim Mahlen auftretenden Sinterungsprozesse sind. Die Theorie liefert dafür den recht befriedigenden Näherungswert null, sie schließt aber kleine Werte für diese Sinterungskoeffizienten nicht aus. Die in mancher Hinsicht höchst interessanten Sinterungskoeffizienten können aber nur mittels des langwierigen Iterationsverfahrens berechnet werden.

Schließlich wären noch die Formeln [11] zu erwähnen, die ebenfalls eine unerlaubte Einschränkung beinhalten und als Näherungsformeln angesehen werden müssen, obwohl sie physikalisch recht plausibel sind. So bedeutet z. B. Formel [11a], daß sich die Zermahlungscharakteristik Z zum Mahlfluß $\dot{R}$ so wie die Häufigkeit H zum Rückstand R verhält, und drückt so Z als einen Bruchteil von $\dot{R}$ aus, ohne unter der in meiner ersten Arbeit (1) auftretenden Schwierigkeit zu leiden, daß H von der willkürlich wählbaren Kornklassenbreite

*) Dies ergibt sich daraus, daß, wie schon erwähnt, die $r_{xx'}$ mit $x > x'$ Sinterungsvorgänge repräsentieren, die wohl kaum Material in die höchste Kornklasse liefern werden, selbst wenn sie in den niedrigen Kornklassen eine Rolle spielen.

abhängt und R nicht. Diese Darstellung ist befriedigend, aber sicher nicht allgemein bzw. in aller Strenge gültig.

5. *Praktische Anwendungsbeispiele*

A) Die kinetische Interpretation der Parameter der Rosin-Rammler'schen Rückstandsformel

Die in dieser Arbeit durchgeführte Erweiterung der Theorie auf Zermahlungen höherer Ordnung ermöglicht es, eine Klasse von Zermahlungsprozessen anschaulich zu interpretieren, die in der Praxis häufig angetroffen werden. Es sind das Zermahlungen, bei denen der Rückstand zu jeder Zeit ausreichend genau der Formel von Rosin-Rammler gehorcht. In diesem Fall gelten die Beziehungen

$$R = 100\, e^{-b x^c} \qquad [12a]$$

$$\dot{R} = -R\, x^c (\dot{b} + \dot{c}\, b \ln x), \qquad [12b]$$

$$A = -x^c (\dot{b} + \dot{c}\, b \ln x) = -Z^*, \qquad [12c]$$

$$h = x^{c-1} (c\dot{b} + \dot{c}\, b + \dot{c}\, b \ln x) = B^*. \qquad [12d]$$

Aus diesen Formeln kann man den folgenden Zusammenhang zwischen den Parametern b und c und dem Mechanismus des Zermahlungsprozesses ablesen:

a) Setzt man zunächst $\dot{c} =$ const. bzw. $\dot{c} = 0$ und $\dot{b}$, wie es dann sein muß, als positiv voraus, so folgt aus Gl. [12c], daß Z^* mit wachsender Korngröße x zunimmt; und zwar um so stärker, je größer c ist. Große Werte für c bedeuten also bevorzugten Mühlenangriff in großen Kornklassen, und kleine c-Werte entsprechen einem gleichmäßigen Angriff auf alle Kornklassen.

Das Verhalten der Bildungscharakteristik ergibt sich aus Gl. [12d] und läßt sich aus dem nachfolgenden Schema ablesen:

wächst	mit steigendem x für	$c > 1$
B^* ist konstant		$c = 1$
nimmt ab		$c < 1$

Dieses Schema beschreibt den Einfluß von c auf die Art des durch die Mahlung entstehenden Kornes. Es zeigt, daß bei großem c im wesentlichen große Körner und bei kleinem c Feinkorn entsteht.

b) Wenn c nicht null ist, dann haben Z^* und B^* Maxima für bestimmte Korngrößen $x_{\max, Z^*}$ und $x_{\max, B^*}$, die man durch Differenzieren und nachfolgendes Nullsetzen der Gln. [12c] und [12d] findet. Man erhält

$$x_{max, Z^*} = e^{-\left(1 + \frac{c\,\dot{b}}{\dot{c}\,b}\right)} \qquad [13a]$$

$$x_{max, B^*} = e^{-\left[1 + \frac{(c-1)\,\dot{b}}{\dot{c}\,b}\right]c} \qquad [13b]$$

Zufolge dieser extremen Eigenschaften werden Körner der Größe $x_{\max, Z^*}$ bevorzugt angegriffen und Körner der Größe $x_{\max, B^*}$ bevorzugt erzeugt.

Im allgemeinen ist $\dot{c} < 0$ und $c > 1$. Die Maxima von Z^* und B^* sind dann bei um so größeren Körnern, je kleiner der Betrag von $\dot{c}$ ist, und $x_{\max, Z^*}$ ist beträchtlich größer als $x_{\max, B^*}$.

c) Da man die bevorzugte Bildung von kleinen Körnern als Zerreibungstendenz und die von großen Körnern als Zersplitterungstendenz interpretieren kann, ergibt sich für den Rosin-Rammlerschen Normalfall mit $\dot{c} < 0$ und $c > 1$ die folgende kinetische Bedeutung der Parameter c und b:

großes c und kleines $\dot{c}$ bedingen eine Zersplitterungsneigung;
kleines c und großes $\dot{c}$ bedingen starken Abrieb;

Der Parameter $\dot{b}$ ist im wesentlichen ein Maß für die durchschnittliche Stärke der Gesamtmahlung in allen Kornklassen. Außerdem verstärkt er die zersplitterungsfördernde Wirkung von c, mit dem er in den Formeln [12] und [13] Produkte bildet. Umgekehrt verstärkt b, das immer mit $\dot{c}$ multipliziert ist, die abriebfördernde Wirkung des letzteren Parameters.

Es muß noch erwähnt werden, daß sich im Falle eines Maximums von Z^* für die Kornklassen oberhalb dieses Maximums negative Werte für die Geschwindigkeitskoeffizienten h und die Bildungscharakteristik B^* ergeben. Das ist definitionsgemäß unmöglich. Die negativen Werte zeigen daher wiederum die Größe des Auswertungsfehlers an und sollten zweifellos durch kleine positive Werte ersetzt werden.

Zermahlungen, die vom Normalfall abweichen, können natürlich in ähnlicher Weise interpretiert werden, doch soll das hier nicht im einzelnen durchgeführt werden.

B) Die Zermahlung von Quarzsand

Die Zermahlung von Quarzsand wurde schon in der vorigen Arbeit (2) besprochen. Hier sei nur erwähnt, daß $ln\ ln\ R$ in diesem Fall mit sehr guter Näherung eine lineare Funktion der Zeit ist (vergl. Abb. 1), so daß sich die Auswertung sehr leicht durchführen läßt. Außerdem scheint bemerkenswert, daß sich die zu verschiedenen Korngrößen gehörenden Geraden alle in einem Punkt schneiden. Das bedeutet, daß man sich das ursprüngliche Pulver aus einem

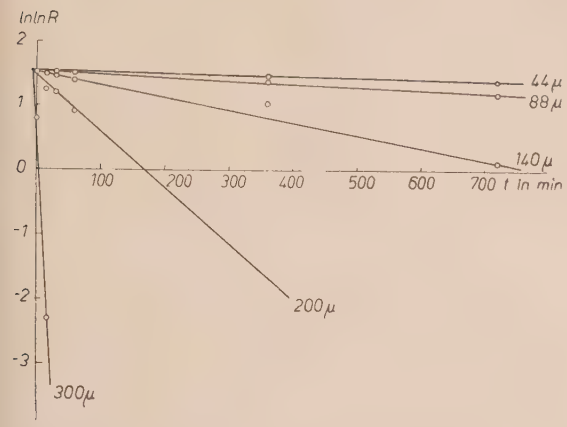


Abb. 1. Der doppelte Logarithmus des Rückstandes als Funktion von Zeit und Korngröße. Die einzelnen Geraden gehören zu bestimmten Korngrößen, die am rechten Ende der Geraden angegeben sind.

einzigen Block durch Mahlung entstanden denken kann, wobei der zeitliche Verlauf dieser ursprünglichen Mahlung der gleiche wäre wie der beim nachträglich durchgeführten Experiment. Dieser Umstand ermöglicht es, die Geschwindigkeitskoeffizienten h° der Gl. [3e], d. h. also den von der Korngrößenverteilung unabhängigen Anteil der Geschwindigkeitskoeffizienten zu ermitteln. Denn in dem zum Schnittpunkt gehörenden Zustand des Pulvers gibt es nur mehr ein einziges riesiges Pulverkorn, das das extrapolierte Verhalten der übrigen Körner nicht mehr beeinflußt. Zufolge der Gln. [10] und [11] gilt für diesen nativen Zustand des Pulvers

$$Z^{\circ *} = -A^\circ = -b \ln 100, \qquad [14a]$$

$$h^\circ = (\ln 100)\, \Delta\, \delta\, b/\delta\, x. \qquad [14b]$$

Die entsprechenden Werte für Quarzsand sind in Abb. 2 dargestellt. Sie beschreiben eindeutig einen Zersplitterungsprozeß, der praktisch kein Feinkorn unter 100 μ Durchmesser liefert.

Die auf diese Weise bestimmte Funktion h° sollte sich im Prinzip aus der Theorie elementarer Bruchvorgänge ableiten lassen. Auch der folgende Versuch, der wohl mehr den Charakter eines Gedankenexperimentes hat, sollte sie reproduzieren. Man verteile Pulverkörner einer ganz bestimmten Größe locker über eine größere Fläche und setze sie einem einmaligen Hagel von Stahlkugeln der Art aus, wie sie in Kugelmühlen verwendet werden. Die nachfolgende Kornverteilungsanalyse sollte als Häufigkeit eine h° proportionale Funktion ergeben.

Es wäre interessant festzustellen, ob die lineare Zeitabhängigkeit von $ln\ ln\ R$ und der gemeinsame Schnittpunkt aller Geraden eine weitverbreitete Regelmäßigkeit darstellen, die die Auswertung von Zermahlungsexperimenten sehr vereinfachen würde.

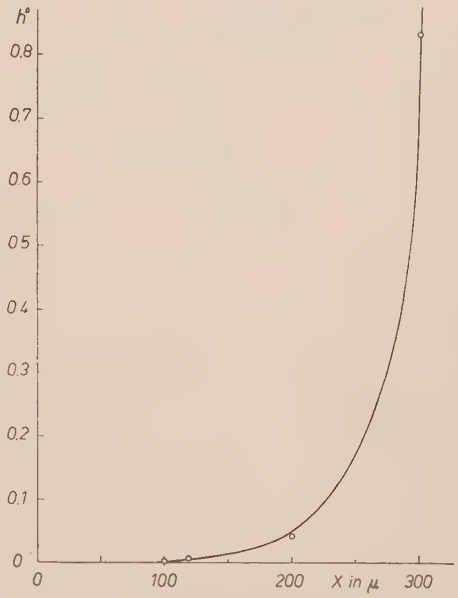


Abb. 2. Die Geschwindigkeitskoeffizienten h° für nativen Quarzsand

Zusammenfassung

Die in einer vorhergehenden Arbeit für Vorgänge 1. Ordnung formulierte Zermahlungskinetik wird für Prozesse höherer Ordnung ausgearbeitet. Ein Näherungsverfahren zur Bestimmung von Zermahlungsfunktionen wird begründet und bezüglich seiner numerischen Leistungsfähigkeit untersucht.

Die von Zeit und Korngröße abhängige Funktion $A = \dot{R}/R$ erweist sich dabei innerhalb einer Fehlergrenze von maximal $\pm$ 30% als identisch mit der spezifischen Zermahlungscharakteristik Z^*, die den Angriff der Mühle auf das Mahlgut beschreibt.

Die Param ter der Rosin-Rammler'schen Rückstandsformel erden an Hand der Zermahlungstheorie kinetisch interpretiert. Es ergibt sich u. a., daß großes c und kleines $\dot{c}$ Zersplitterungsneigung, dagegen kleines c und großes $\dot{c}$ eine Zerreibungstendenz anzeigen. Für den Fall von Quarzsand ergibt sich, daß $ln\ ln\ R$ eine lineare Funktion der Zeit ist und daß sich die für die verschiedenen Korngrößen gültigen Geraden alle in einem Punkt schneiden. Dadurch lassen sich die Materialkonstanten $h^\circ_{xx'}$ sehr einfach bestimmen, die in einem engen Zusammenhang mit der Theorie isolierter Bruchvorgänge stehen.

Summary

The kinetic theory of powder grinding which, in a previous paper, has been formulated for grinding reactions of the 1.-order is extended to reactions of higher order. A procedure to find approximate values of

"grinding functions" is established and the influence of the approximations on the numerical values of grinding functions is investigated.

The function $A = \dot{R}/R$ is introduced and is shown to be nearly identical with the "specific grinding characteristic" which describes the strength of the grinding process.

The parameters b and c of Rosin-Rammler's formula are analyzed; it is found that big values of c and small values of $\dot{c}$ imply a tendency towards splintering and small values of c and big values of $\dot{c}$ indicate a rubbing mechanism of the pulverization.

For the case of quartz sand, a linear time dependence of $ln\ ln\ R$ and a common point of intersection of all the straight lines belonging to different corn sizes is observed. This allows to determine in a very simple way the characteristic constants $h^{\circ}_{xx'}$, which are closely related to the mechanical properties of small isolated crystallites.

Literatur

1) Theimer, O., F. Moser, Kolloid-Z. **128**, 68 (1952).
2) Theimer, O., Kolloid-Z. **132**, 134 (1953).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnung mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller****, Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

From the Government Chemical Industrial Research Institute (Tokyo Kogyo Shikenjo), Hatagaya, Tokyo, Japan

Über die durch Elektronenbestrahlung verursachte Oberflächenzustandsänderung des Hydrargillitkristalls

Von Sho Suzuki

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 5. September 1953)

In dieser Notiz sind Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchungen der mikroskopischen Struktur des durch Bayersches Verfahren hergestellten Niederschlages gegeben. Der Niederschlag wurde durch die Hydrolyse der Natriumaluminatlösung (NaOH 140 g/l, $Na_2O/Al_2O_3 = 1{,}6$ in Mol.) bei 30° C erhalten*). Er wurde mit Wasser gewaschen und dann im Wasser suspendiert. Die Präparate für die Untersuchung wurden durch Trocknen eines Tropfens dieser Suspension auf Collodiumfilm hergestellt. Alle Aufnahmen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 50000 Volt erhalten. Die elektronische Vergrößerung betrug 4000:1, und die Reproduktionen sind lichtoptisch auf 20000:1 nachvergrößert.

Die erhaltenen Resultate sind in der Abb. 1 und 2 angegeben. Abb. 1 gibt die Aufnahme, welche bei kleiner Intensität der Elektronenbestrahlung erhalten wurde, wieder. Man erkennt ein sehr dünnes, hexagonales Blättchen mit fast glatter Oberfläche. Bei Erhöhung der Intensität der Elektronenbestrahlung verändert sich die Aufnahme wesentlich (Abb. 2). Der Oberflächenzustand des Kristalls wird anders, die äußere Form des Kristalls bleibt erhalten. Wir nehmen an, daß die Änderung durch Umwandlung des Hydrargillits verursacht worden ist. Die Umwandlung dürfte als Folge der Erhitzung des Präparates durch Elektronenabsorption anzusehen sein. Die Natur der Umwandlung konnte nicht festgestellt werden.

*) Nach der Untersuchung von T. Sato im hiesigen Institut hat der Niederschlag die Struktur von Hydrargillit. Vgl. T. Sato, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. **55**, 66 (1952) (auf Japanisch).

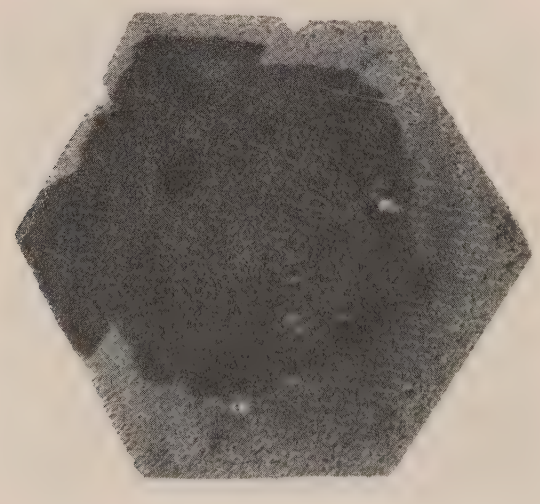


Abb. 1

Abb. 2

Berichtigung

Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen

I. Teil

Von G. Porod, Graz

Kolloid-Z. **124**, 83 (1951)

Seite 95 links 7. Zeile im 3. Absatz — lies: Kleinstwinkelstreuung statt „Kleinwinkelstreuung"

Seite 95 rechts 1. Zeile im 3. Absatz — lies: des ersten Faktors statt „zweiten"

Seite 96 Formel [1] — lies: $\left(\frac{\sin s\,d/2}{s\,d/2}\right)^2$ statt $\left(\frac{\sin s\,d/2}{s\,d/s}\right)^2$

Seite 101 links 3. Zeile nach Formel [18]; rechts 5. Zeile — lies: „l" statt „1"

Seite 106 rechts 6. Zeile nach Formel [30]: wie oben

II. Teil

Kolloid-Z. **125**, 51 (1952)

Seite 113 links Formel [18] lies: $\left(\frac{d\,H}{d\,x}\right)_o$ statt $\left(\frac{d\,H}{d\,x}\right)_c$

Seite 115 links Formel [24] lies: .... $= \frac{8\pi\, w w}{R\lambda} \frac{\int_0^\infty \hat{\imath} z\, dz}{\int_0^\infty \hat{\imath}\, dz}$ statt $\frac{8\pi}{R\lambda} \frac{\int_8^\infty \hat{\imath} z\, dz}{\int_0^\infty \hat{\imath}\, dz}$

Herrn Prof. Dr. O. Kratky bin ich für Korrekturhinweise zu bestem Dank verpflichtet.

Bücherbesprechungen

Industrielle Elektronik. Von R. Kretzmann-Hamburg. 232 Seiten mit 234 Abb. (Berlin-Borsigwalde, 1952, Verlag für Radio-Foto-Kinotechnik GmbH.), Preis: DM. 12,50.

Insbesondere in USA ist nicht nur die Entwicklung und Anwendung der Elektronenröhren-Technik durch die heute schon wesentlich größere Verbreitung des Fernsehens stärker Allgemeingut, es hat sich dort auch die Elektronik als Hilfe bei Rationalisierung, Steuerung und Überwachung technischer Fortschritte schon weitgehend eingebürgert. Für zahlreiche Probleme, die bei uns mit optischen oder sogar noch rein mechanischen Mitteln gelöst werden, wurden die Vorteile der Verwendung der Elektronik erkannt und ausgenutzt. Ziel des vorliegenden Buches ist es, diesen Zweig der Technik und die Erfahrungen hierbei auch dem deutschen Leser aus Industrie und Labor an Hand von Beispielen vorzuführen und insbesondere die zum Teil noch herrschenden Vorurteile beseitigen zu helfen.

Diese Aufgabenstellung ist übersichtlich gelöst, indem in einem 1. Teil die speziell zu diesen Zwecken entwickelten Elektronenröhren einzeln ihrem Aufbau und ihrer Wirkungsweise nach behandelt werden, während der 2. Teil die Anwendungsmöglichkeiten bringt. Da die Anforderungen hierbei anders als in der Nachrichtentechnik sind, wurden Spezialröhren verschiedenster Art, insbesondere für Schaltzwecke auch größerer Leistung, entwickelt, die allgemein noch weniger bekannt sind. Verfasser ist infolge seiner eigenen Mitarbeit besonders prädestiniert, gerade dieses Gebiet dem Leser darzulegen. Bei der Anwendung ist der Hauptwert auf Relaiszwecke, Regeltechnik und Steuerungsvorgänge gelegt. Vielleicht wäre es wünschenswert, wenn hier in einer späteren Ergänzung die Darstellung der ebenfalls in der USA schon wesentlich verbreiteteren Ausnutzung der Elektronik für Meß- und Registrierzwecke angeschnitten werden könnte. Ref. denkt hierbei an registrierende Spektrographen, elektrische Waagen und Kraftmeßsysteme.

Das vorliegende Buch stellt ein wertvolles Hilfsmittel für den Techniker und Ingenieur dar, zumal durch detaillierte Behandlung von Schaltungen, in einem Anhang Röhrendaten, sowie im Text Kennlinien und Nomogramme gebracht werden, so daß die Grundlagen für Anwendung auf neue Probleme gegeben sind. Der Verlag sorgte für vorzügliche Ausstattung.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Kalorisch-chemische Rechenaufgaben. Von M. v. Stackelberg-Bonn. 71 Seiten und 2 Abb., (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952, Springer-Verlag). Preis: geb. DM. 5.80.

Die Aufgabensammlung enthält 31 elementare, aber sehr instruktive Aufgaben aus der chemischen Thermodynamik mit ausführlichen Lösungen und Diskussionen. Das Zahlenmaterial ist ausschließlich dem „Taschenbuch für Chemiker und Physiker" von J. D'Ans und E. Lax entnommen. Dadurch wird dem Studierenden die vielseitige Verwendbarkeit der betreffenden Tabellen gezeigt und dem Irrtum vorgebeugt, daß zu physikalisch-chemischen Rechnungen unbedingt große Tabellenwerke erforderlich seien. Durch die Beschränkung der Fragestellung auf die engere chemische Thermodynamik werden nur wenige Gleichungen gebraucht. Die Zahl der Formeln ließe sich allerdings noch weiter einschränken, wenn auf die überflüssige und den Anfänger nur verwirrende doppelte Symbolik (W und ΔH, N und ΔG) verzichtet würde. Im übrigen aber hält der Ref. das Büchlein für hervorragend geeignet, dem jungen Chemiker die Scheu vor der angeblich so schwerverständlichen und unanschaulichen Thermodynamik überwinden zu helfen.

K. Neumann (Gießen)

Absorptions-Spektralanalyse. Von F. X. Mayer und A. Luszczak-Wien. 238 Seiten, 74 Abb. (Berlin 1951, Walter de Gruyter & Co.). Preis: geb. DM 14,—.

Das vorliegende Buch über Absorptionsspektralanalyse wendet sich besonders an den Praktiker im Laboratorium, der Absorptionsspektralanalyse treibt, sei es zum Zweck der Analyse und Kennzeichnung von Stoffen, die nur in kleinen Mengen vorliegen, sei es zur Konstitutionsbestimmung unbekannter Stoffe. Zu diesem Zweck sind im theoretischen Teil die Grundgesetze behandelt. In einem praktischen Teil werden dann sehr eingehend Lichtquellen, Spektrographen, Küvetten, Lösungsmittel und die photographischen Methoden behandelt. Es folgt eine Besprechung der verschiedenen Meßmethoden, und schließlich wird an einer Anzahl gut gewählter Beispiele gezeigt, welche Probleme mit der Absorptionsspektralanalyse gelöst werden können.

Auf die neuerdings wichtiger werdenden lichtelektrischen Methoden wird nicht eingegangen. Das Buch wird also besonders begrüßt werden in den Laboratorien, die sich die noch recht kostspieligen lichtelektrischen Apparaturen nicht leisten können. Das Buch bringt eine Fülle von Erfahrungen und praktischen Einzelheiten, so daß es auch zur Einarbeitung in das Gebiet sowohl für den Industriechemiker wie auch für den Studenten bestens geeignet erscheint. An allen Stellen, wo ein Spektrograph steht, wird man mit Hilfe des Buches alle Möglichkeiten der Methode ausschöpfen können.

G. Scheibe (München)

Mixtures (Mischungen). Von E. A. Guggenheim-Oxford. 270 Seiten mit mehreren Abb. (Oxford 1952, Clarendon Press) Preis: 42,— net.

Der bekannte Autor, der selbst soviel zur Thermodynamik und Statistischen Mechanik der Mischungen beigetragen hat, liefert uns mit der neuen Monographie eine schöne, kritische Zusammenfassung der statistischen Theorien von Mischungen aller Aggregatzustände, die durch viele originelle Beiträge besonders wertvoll ist. Elektrolytlösungen und Mischungen, die stark polare Molekeln enthalten, sind ausgeschlossen, ebenso alle komplizierteren Theorien, die noch in der Entwicklung sind. Dies soll durch den Untertitel des Buches zum Ausdruck gebracht werden: „The Theory of the Equilibrium Properties of Some Simple Classes of Mixtures, Solutions and Alloys".

Die Einteilung des Buches lautet: I. Klassische Thermodynamik der Mischungen. II. Statistische Thermodynamik der Mischungen. III. Ideale Lösungen. IV. Reguläre Lösungen. V. Verdünnte Lösungen. VI. Gitterfehlordnungen. VII. Ordnungsstrukturen in Gittern. VIII. Gasmischungen. IX. Oberflächen einfacher flüssiger Mischungen. X. Moleküle verschiedener Größe: Athermische Mischungen. XI. Moleküle verschiedener Größen: Nicht-athermische Mischungen. XII. Hochmolekulare Lösungen.

Ein besonderer Vorzug des Buches ist die flüssige und klare Behandlung des an sich nicht leichten Stoffes. Naturgemäß ist die Arbeitsrichtung des Autors und seine persönliche Einstellung zu der Materie besonders betont, was aber auch als weiterer Vorteil zu werten ist, obwohl z. B. die Beurteilung der Leistungsfähigkeit des Modells der „streng regulären Lösung", besonders hinsichtlich des Vergleichs zwischen Theorie und Experiment, vielleicht etwas zu günstig ausgefallen ist.

Das Buch ist allen denen, die an der Thermodynamik der Mischphasen oder an Problemen der Statistischen Mechanik interessiert sind, wärmstens zu empfehlen.

R. Haase (Aachen)

Radioactivity Applied to Chemistry (Die Anwendung der Radioaktivität in der Chemie). Von A. C. Wahl und N. A. Bonner. 604 Seiten mit mehreren Abbildungen. (New York 1951, Wiley & Sons.) Preis: geb. $ 7.50

Die schnelle Entwicklung auf dem Gebiete der Indikatormethoden im Laufe der letzten Jahre hat ein starkes Bedürfnis nach geeigneter Literatur für den Praktiker geschaffen. Da während der üblichen Ausbildung das Gebiet der Radioaktivität im Unterricht meist vernachlässigt wird, setzen die Verfasser zwar gute chemische Kenntnisse, aber nur elementare Kenntnisse auf dem Gebiet der Radioaktivität voraus. Das Buch richtet sich also sowohl an den Neuling und macht ihn an Hand gut ausgewählter Beispiele mit den einzelnen Anwendungsmöglichkeiten der Methode bekannt, wie auch an den Praktiker, dem es in den zahlreichen ausführlichen Tabellen und in einem Schlüssel zu der bereits recht umfangreichen Literatur wertvolle Hilfe darbietet. Die Literatur ist bis Januar 1950 berücksichtigt. In 10 Kapiteln werden auf 320 Seiten Fragen des Isotopenaustausches in Abhängigkeit vom System, Oberfläche und Teilchengröße, Anwendung auf kinetische Probleme, Strukturuntersuchungen, Selbstdiffusion, analytische Methoden, das Verhalten unwägbarer Substanzmengen, die Chemie neuer Elemente, Wirkung der Strahlung auf das untersuchte System, die Emaniermethode, Oberflächenänderung und Bestimmung der Oberfläche behandelt. Den Rest des etwa 600 Seiten starken Bandes nehmen die bereits erwähnten Tabellen und Literaturangaben ein. Kritische Vergleiche der Leistungsfähigkeit der verschiedenen Methoden können zwar auf Grund der Tabellen und Literaturangaben leicht vorgenommen werden, bleiben aber dem Leser überlassen.

Das Buch stellt einen recht wertvollen Beitrag dar für alle, die Probleme der anorganischen und physikalischen Chemie mit Hilfe der Indikatormethode untersuchen wollen.

F. Straßmann (Mainz)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Gosting, L. J. und L. Onsager-Madison-Wisconsin USA, **Allgemeine Theorie der Gouy'schen Diffusions-Methode.** (J. Am. Chem. Soc. **74**, 6066, 1952), ($7^1/_2$ S.)

Es werden Gleichungen abgeleitet für die Lichtintensitätsverteilung und für die Lagen der Intensitätsminima bei der sog. Gouy'schen Interferenzerscheinung, welche auftritt, wenn aus einem horizontalen Spalt austretendes monochromatisches Licht eine Küvette mit einem Konzentrationsgradienten passiert. Die Behandlung erweitert die bisherige Theorie der Gouy-Methode (G. Kegeles und L. J. Gosting ebenda **69**, 2516 (1947) sowie C. A. Coulson, J. T. Cox, A. G. Ogston und J. St. L. Philpot, Proc. Roy. Soc. A **192**, 382 [1948]) durch Verwendung eines allgemeineren mathematischen Verfahrens unter Benutzung zweier verschiedener Methoden zur Integration der wellenoptischen Amplitudengleichung. Durch Spezialisierung der Bedingung für Streifenminimum für den Fall idealer Diffusion (auf die die Theorie aber

nicht beschränkt ist) ergeben sich Zusatzfaktoren für die Interferenzbedingung der ursprünglichen Theorie (Viertelwellenkorrektur gegenüber der geometrischen Optik). Man erhält nunmehr auch exakte Werte für den Diffusionskoeffizienten bei kleiner Gesamtstreifenzahl. Schließlich werden noch die Bedingungen ermittelt, die eine Zellblende erfüllen muß, damit die Störung der Gouy'schen Streifen durch Beugung möglichst klein gehalten wird.

E. Krücke (Marburg/Lahn)

Stuart, H. A.-Hannover, **Über molekulare Ordnungszustände in hochpolymeren Körpern und ihre Bedeutung für deren technologische Eigenschaften.** (Kunststoffe **42**, 266, 1952) ($6^3/_4$ S.)

Durch die Beachtung von Molekülform, der Biegsamkeit der Moleküle, der zwischenmolekularen Kräfte und der thermischen Bewegung der Molekülteile lassen sich Modellvorstellungen zur Deutung des makroskopischen Verhaltens hochpolymerer Stoffe gewinnen. An Hand von geeigneten Molekülmodellen niedermolekularer unsymmetrisch gebauter Moleküle kann in den bekannten Modellversuchen des Verf. anschaulich die Nahordnung in Flüssigkeiten (Schmelzen) und ihre Beeinflussung durch die Moleküleigenschaften gegenüber der Fernordnung des festen Zustandes demonstriert werden. Ähnliche Modellversuche von makromolekularen Fadenmolekülen ermöglichen in analoger Weise die Entstehung der verschiedenen Ordnungszustände in Lösungen, Schmelzen und im festen Zustand zu diskutieren. Ein enger Zusammenhang besteht zwischen der Ordnung der Moleküle und der Verarbeitung; diese Fragen werden an Beispielen von Fasern und weichmacherhaltigen Thermoplatten besprochen.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Walker, jr. P. L., H. A. McKinstry und C. C. Wright-Pasadena, **Röntgenstrahl-Beugungsstudien an graphitiertem Kohlenstoff.** (Ind. Eng. Chem. **45**, 1/11, 1953). ($4^1/_2$ S.)

Diese Untersuchungen wurden mit dem Ziel durchgeführt, den Einfluß von verschiedenen Atmosphären auf die Dimensionen der Elementarzelle in Abhängigkeit von der Temperatur und auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich zu dem im Vakuum gefundenen Wert zu prüfen. Die Ergebnisse zeigen, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen (Stickstoff bis 1016° C, Argon bis 1118° C, Sauerstoff bis 474° C und Kohlendioxyd bis 896° C) Gase nicht in das Graphitgitter eindringen. Die Änderung des Abstandes zwischen den Schichten des künstlichen Graphits ist im wesentlichen durch die Temperatur bedingt.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Toor, H. L. und S. D. Eagleton, **Adiabatische Kompression und Expansion von Polystyrol.** (J. Appl. Chem. **3**, 351, 1953). ($3^1/_2$ S.)

Die Untersuchung stellt einen Beitrag zur Aufklärung der beim Spritzgußverfahren auftretenden Temperaturänderungen dar. Aus der Zustandsgleichung von Spencer und Gilmore werden für die Gleichgewichtsbedingungen Gleichungen für Temperatur und Druck abgeleitet und im Zusammenhang mit experimentellen Ergebnissen diskutiert.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Moore, W. J. und J. K. Lee-Washington, **Kinetik der Bildung von Oxydschichten auf Nickelfolien.** (Trans. Far. Soc. 48, 916, 1952). (5 S.)

Die Geschwindigkeit des Dickenwachstums von Oxydschichten auf Nickelfolien bei verschiedenen Temperaturen zwischen 500 und 900° C und 10 Torr Sauerstoffdruck wurde gemessen. Sie war umgekehrt proportional der Schichtdicke. Aus der Temperaturabhängigkeit der Proportionalitätskonstanten wird die Aktivierungsenergie und -entropie berechnet. Die Mechanismen der Defektelektronenleitung im Nickeloxyd und der Sauerstoffdiffusion werden in Verbindung gebracht und dadurch die Meßwerte plausibel gemacht.

Fr. Hock (Gießen)

De Jonge, J.-Eindhoven, **Die Verdampfung von Quecksilber aus einer Lösung eines Mercurosalzes bei Zimmertemperatur.** (Rec. Trav. Chim. **71**, 1209, 1952). ($3^1/_2$ S.)

Während mit Wasser überschichtetes Quecksilber kaum merklich verdampft, läßt sich durch UV-Lichtabsorptionsmessung über einer Lösung von Mercuronitrat etwa der gleiche Dampfdruck wie über reinem Quecksilber feststellen. An einem Rechenbeispiel wird gezeigt, daß infolge des Gleichgewichtes $Hg_2^{++} \rightleftarrows Hg^{++} + Hg$ bei als gleichbleibend angenommener Hg-Konzentration in der Lösung das Konzentrationsgefälle in der Oberfläche der Mercuronitratlösung einige Zehnerpotenzen höher als in Wasser ist. Auf die dadurch hervorgerufene Gefährlichkeit solcher Lösungen wird hingewiesen.

Fr. Hock (Gießen)

Junghanss, H. und H. Staude-Leipzig, **Dichten und Fehlordnung bei Bromsilbereinkristallen mit Zusätzen.** (Z. Elektrochem. **57**, 391, 1953). ($2^1/_2$ S.)

Werden Fremdionen in ein Wirtsgitter eingebaut, so sind drei Fälle möglich: 1. Der Platzbedarf des Fremdions ist gleich dem des verdrängten Ions. Fehlordnung tritt nur als Frenkelsche Fehlordnung auf. Die Dichteänderung erfolgt nach der Gleichung: $\Delta \varrho = M_2 - M_1 N_2/V_1$ (1). 2. Es tritt Schottkysche Fehlordnung auf durch Bildung von Kationen- und Anionenlücken bzw. nur Kationenlücken, wenn diese höherwertig sind als die Kationen des Wirtsgitters. Dichteänderung: $\Delta \varrho = M_2 - 2 M_1 N_2/V_1$ (2). Für den Einbau von S^{2-} anstatt Br^- gilt aber Gl. (1), da im AgBr reine Kationenleitfähigkeit vorliegt und somit keine Lücken im Aniongitter entstehen können. 3. Es findet keine Mischkristallbildung statt. Die Fremdionen bilden ein selbständiges Gitter innerhalb des anderen Gitters. $\Delta \varrho \approx N_2 (\varrho_2 - \varrho_1) V_2^0/V_1^0$ (3). M_1, M_2 = Molgewichte, V_1^0, V_2^0 = partielle mol. Volumina, N_1, N_2 = Molenbrüche ($N_2 \ll N_1$), V_1 = Molvolumen des reinen Stoffes. 4. Die experimentellen Daten zeigen, daß bei Cd-Gehalten bis 10^{-4} Schottkysche Fehlordnung auftritt. Bei höheren Cd-Gehalten nimmt die Dichte stärker ab, als nach Gl. (2) zu erwarten ist. Der Grund dafür ist noch unbekannt.

Fleiter

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Cabrera, N.-Sèvres, **Bemerkung über die Struktur der Oberflächen und ihre Adsorption als kooperatives Problem.** (Z. Elektrochem. **56**, 294—96, 1952).

Beim Erwärmen eines Kristalls wird seine Oberfläche durch thermische Löcher- und Stufenbildung immer stärker aufgerauht. Die Annahme liegt nahe, daß am Schmelzpunkt die Kristallflächen vollständig desorientiert sind. Verf. behandelt die Aufrauhung nach der Fehlordnungstheorie von Bragg und Williams unter stark vereinfachenden Annahmen. Es ergibt sich, daß der „Oberflächenschmelzpunkt" (kritische Desorientierungstemperatur) durch Adsorption

von Fremdmolekülen erniedrigt wird. Die Adsorptionswärme durchläuft bei dieser Temperatur ein Minimum.

K. Neumann (Gießen)

Treiber, E., G. Porod, W. Gierlinger, J. Schurz-Graz, **Über die Adsorption von Makromolekülen an aktiven Oberflächen.** (Makromol. Chem. **9**, 241, 1953) (3 S.)

Zwei Polystyrole stark unterschiedlichen Molgewichtes und — als Modellsubstanz für das Monomere — Toluol werden aus Cyclohexanlösung auf ihr Adsorptionsverhalten an „Charcoal"-Aktivkohle untersucht. Es ergibt sich Gültigkeit der Freundlichschen Adsorptionsisotherme. Das hochmolekulare Polystyrol wird stärker adsorbiert als das niedermolekulare, und beide Polymerisate erreichen bei wesentlich geringeren Lösungskonzentrationen den Adsorptions-Sättigungswert als das Toluol.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Barrer, R. M. und A. B. Robins-Aberdeen, **Sorption von Mischungen. I. Molekularsieb-Trennungen permanenter und inerter Gase.** (Transact. Far. Soc. **49**, 807, 1953). ($8^1/_2$ S.)

Infolge stark unterschiedlicher Adsorptionsenergien und Diffusionsgeschwindigkeiten verschiedener Gase in Kristallen von synthetischem Mordenit ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10\ SiO_2 \cdot 6{,}6\ H_2O$) konnte durch wiederholte Ad- und Desorption binärer Mischungen von H_2, Ne, O_2, N_2, A, Kr die Zusammensetzung stark geändert werden. Durch geringe Mengen von Wasserdampf konnte die Aktivität der Kristalle so beeinflußt werden, daß praktisch nur noch eine Gasart übrig blieb, während das Adsorbat vorwiegend aus der anderen bestand. Die Bedingungen für gute Trennung waren individuell verschieden. A und Kr ließen sich nicht trennen. Das wird darauf zurückgeführt, daß das gegenüber A sehr langsam diffundierende Kr fester adsorbiert wird und dem Argon den Weg ins Innere versperrt.

Fr. Hock (Gießen)

Dell, R. M., F. S. Stone und P. F. Tiley-Bristol, **Die Adsorption von Sauerstoff und anderen Gasen an Kupfer.** (Transact. Far. Soc. **49**, 195, 1953). ($6^1/_2$ S.)

Bei Messung der Reaktionswärme für die Adsorption von O_2 an Cu bei 20° C ließen sich drei Stadien unterscheiden. Zuerst Adsorption an etwa 20% der verfügbaren Plätze mit einer die normale Oxydationswärme erheblich überschreitenden Energie, dann echte Oxydation und anschließend Adsorption an der Oxydschicht. Nur der Teil der Oberfläche mit der extremen Oxydationswärme war fähig, N_2O zu zersetzen und CO zu adsorbieren. Sinterung des Kupferpulvers bei 320° verringerte die Gesamtoberfläche um 35% und die Zahl der ausgezeichneten Plätze um 60%. Hinweise auf andere Beobachtungen heterogener Metalloberflächen werden gegeben.

Fr. Hock (Gießen)

Schreiner, G. D. L. und C. Kemball-Cambridge, **Die Adsorption von Dämpfen an Metalloxyden, I. und II.** (Transact. Far. Soc. **49**, 190, 1953). (5 S.); (II. **49**, 292, 1953). ($7^1/_2$ S.)

I. Die Adsorption von Dämpfen einiger organischer Substanzen an den Oxyden von Kupfer, Nickel, Zink und Magnesium wurde nach der Druck-Volumen-Methode gemessen, um vergleichsweise nach den Verfahren von Brunauer-Emmett-Teller, Hüttig und Harkins-Jura die spezifischen Oberflächen der Oxyde zu bestimmen. Es zeigten sich zum Teil erhebliche Unterschiede zwischen den Ergebnissen nach den verschiedenen Berechnungsweisen. Die Gleichung von Hüttig stimmte im größten Bereich relativer Drucke mit den Messungen überein. Die Ergebnisse werden im Hinblick auf die Eigenarten der verschiedenen Methoden diskutiert.

II. Die Isothermen der Adsorption einer Anzahl organischer Dämpfe an den Oxyden von Kupfer, Nickel, Magnesium und Zink wurden bei 0° und 25°C gemessen. In einigen Fällen erwies sich die Adsorption als irreversibel, was auf chemische Reaktionen zurückgeführt wird. In den Fällen reversibler Adsorption werden differentielle Energien und Entropien ermittelt. Für ein einfaches Modell wird die Entropie berechnet. Der Vergleich mit den Meßergebnissen führt zu dem Schluß, daß die Mehrzahl der Substanzen an MgO und NiO nicht lokalisiert adsorbiert wird. Die Isothermen waren typisch für Mehrschichtadsorption. Kapillarkondensation wurde nicht festgestellt.

Fr. Hock (Gießen)

Van der Waarden, M. und F. E. C. Scheffer-Amsterdam und Delft, **Die Adsorption von Stickstoff, Wasserstoff und ihren Mischungen an Silicagel.** (Rec. Trav. Chim. **71**, 689, 1952). ($9^1/_2$ S.)

Es wurden Adsorptionsisothermen von Stickstoff, Wasserstoff und ihren Mischungen gemessen. Zwischen 0 und — 78° wird die H_2-Adsorption in Gegenwart von N_2 verstärkt und die von N_2 verringert. Bei — 183° wird die Wasserstoffadsorption stark unterdrückt und die Stickstoffadsorption durch H_2 kaum beeinflußt. Diese Erscheinungen werden aus den Abweichungen vom idealen Gaszustand qualitativ gedeutet.

Fr. Hock (Gießen)

Van der Waarden, M.-Amsterdam, **Adsorption aromatischer Kohlenwasserstoffe an Ruß in nichtaromatischen Medien.** (J. Coll. Scie. **6**, 443, 1951). (6 S.)

Lösungen einer Anzahl aromatischer Verbindungen mit und ohne anhängende aliphatische Ketten in Heptan oder einem hellen Mineralöl wurden mit Ruß von bekannter spezifischer Oberfläche gemischt und zentrifugiert. Die Konzentrationsänderung durch Adsorption wurde refraktometrisch gemessen. Aus der Flächenbedeckung bei maximaler Adsorption wird geschlossen, daß die aromatischen Ringe flach auf der Oberfläche adsorbiert werden und daß daran hängende Alkylketten in die Flüssigkeit ragen und durch gegenseitige Abstoßung die Rußsuspension stabilisieren.

Fr. Hock (Gießen)

Eggleton, A. E. J. und F. C. Tompkins-London **Der thermische Akkommodationskoeffizient von Gasen und deren Adsorption an Eisen.** (Transact. Far. Soc. **48**, 738, 1952). (11 S.)

Es wird eine Apparatur beschrieben, in der der Zustand der Oberfläche eines Eisendrahtes durch Messung des Akkommodationskoeffizienten von Neon geprüft werden kann. Es zeigte sich, daß eine Oxydhaut durch Glühen in Wasserstoff nicht zu beseitigen ist, sondern nur durch aufeinander folgende Bombardierung mit Stickstoff- und Neonionen. Die Methode ließ erkennen, daß adsorbierter Wasserstoff durch Sauerstoff und Stickstoff ersetzt wird und Stickstoff dem Sauerstoff weicht. Die Messungen werden im Hinblick auf Ergebnisse anderer Autoren diskutiert.

Fr. Hock (Gießen)

b) Oberflächeneigenschaften

Schwab, G.-M., — München, **Über Störzentren in Oberflächen.** (Z. Elektrochem., **56**, 297—302, 1952).

Für das Steinsalzgitter werden die elektrostatischen Energieunterschiede zwischen Störstellen (Leerstellen,

Zwischengitterplätze, höherwertige Fremdionen) im Inneren und solchen an einigen Flächen (100, 110, 111) und Kanten roh abgeschätzt. Es ergibt sich, daß Leerstellen auf der Würfelfläche im Vergleich zum Kristallinneren energetisch bevorzugt sind, dagegen werden höherwertige Fremdionen aus ihr verdrängt. Für die Dodekaederfläche gilt das umgekehrte. Meist sind aber Leerstellen und mehrwertige Fremdionen zu Paaren vereinigt; diese haben auf allen Oberflächen und Kanten dieselbe Energie wie im Kristallinneren und sind daher gleichmäßig verteilt.

K. Neumann (Gießen)

Patterson, D.-Bristol, **Oberflächendiffusion und aktive Bereiche.** (Transact. Far. Soc. **49**, 802, 1953). ($5^1/_3$ S.)

Es wird die Reaktionsgeschwindigkeit an einem Katalysator, auf dessen Oberfläche aktive Bereiche in Form gerader Kanten oder einzelner Zentren regelmäßig verteilt sind, theoretisch behandelt. Die Geschwindigkeit wird bestimmt durch die Adsorption an der Gesamtoberfläche, die Oberflächendiffusion und die Reaktionsgeschwindigkeit an den katalytisch wirksamen Stellen. Die abgeleitete allgemeine Formel wird spezialisiert auf die Fälle, in denen jeweils einer dieser Vorgänge als der langsamste geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Berechnung wird auf Fälle ausgedehnt, in denen die Reaktion innerhalb von Poren im Katalysator vor sich geht.

Fr. Hock (Gießen)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Ramskill, E. A. und W. L. Anderson-Washington, **Der Trägheitseinfluß bei der mechanischen Filtration von Aerosolen.** (J. Coll. Sci. **6**, 416, 1951). (12 S.)

Wenn die Teilchen eines durch ein Filter strömenden Aerosols den Stromfäden folgten, so würden sie großenteils an den Fasern des Filters vorbeigelenkt. Durch Brownsche Bewegung und die Massenträgheit weichen die Teichen aber von den Strombahnen ab und werden leichter festgehalten. Die Diffusion ist vor allem bei geringen Geschwindigkeiten an kleinen Teilchen wirksam, während sich die Trägheit bei schneller Bewegung größerer Teilchen am stärksten bemerkbar macht. Für eine Zwischengröße sollte theoretisch nach Langmuir ein Maximum der Durchlässigkeit zu erwarten sein. Die Kurven der Durchlässigkeit verschiedener Filter für monodisperse Aerosole von H_2SO_4 und Dioctylphthalat in Abhängigkeit von Teilchengröße und Strömungsgeschwindigkeit zeigten viel stärker als erwartet den Trägheitseinfluß, so daß der Anteil der Diffusion und des direkten Auftreffens oft überdeckt wurde und nicht immer ein Maximum zustande kam. Es wird eine halbempirische Formel für die Trägheitswirkung angegeben und die darin auftretende Konstante experimentell bestimmt.

Fr. Hock (Gießen)

b) Typische Eigenschaften

Baud, C. A., J. C. Morard und E. Pernoux-Genf, **Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Magermilchgerinnung nach der Labung.** (Z. wiss. Mikrosk. **61**, 290, 1953). (2 S.)

Die morphologischen Phänomene der Gerinnung der Kuh-Magermilch unter dem Einfluß des Labfermentes werden im Elektronenmikroskop verfolgt. Kurz nach Beginn der Einwirkung des Labes sind die Calzium-Caseinat-Teilchen annähernd kugelig und unregelmäßig verteilt. Etwas später zeigen die Partikel einen kleinen, feinfädigen Fortsatz, mit Hilfe dessen sie sich miteinander verbinden. Dann heften sich die so entstandenen nodösen Fibrillen aneinander und bilden kleine Stränge. Schließlich, etwa 15 Min. nach der Labung, verflechten sich die Stränge und bilden ein kompaktes, dreidimensionales Netzwerk, ein Vorgang, der als Synärese bekannt ist. Die von globulären Proteinen ausgehende Bildung von Fibrillen scheint ein allgemeiner Prozeß zu sein. Er wurde bereits bei der Fibrinogen-Fibrin-Umwandlung und bei der G-F-Aktin-Umwandlung beobachtet. Möglicherweise spielen sich im Protoplasma gleichartige Vorgänge ab.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

VI. Hochpolymere Stoffe

b) Uebrige Kohlenhydrate

Ulman, M.-Berlin-Dahlem, **Chromatographische Untersuchungen zur Säurehydrolyse der Kartoffelstärke I.** (Makromol. Chem. **10**, 147, 1953) (11 S.)

Eine 36%-Lösung von Kartoffelstärke wird mit 0,125% HCl siedend hydrolysiert, auf 0,1% verdünnt und auf ein $p_H = 5{,}4$ neutralisiert. Diese Lösung wird durch eine 12 cm lange Aluminiumoxydschicht, deren oberes Ende mit 10 ccm 0,2% HCl angesäuert wurde, hindurchgesaugt und mit einer n/400 Jod-Jodkaliumlösung sichtbar gemacht. Das Amylopektin wird in der oberen sauren Zone, die Amylose in der unteren basischen adsorbiert. Es zeigt sich, daß die hydrolysierende Säure auf das im nativen Zustand vorliegende Gemisch von 80% Amylopektin und 20% Amylose der Stärke ganz verschieden einwirkt. Das Amylopektin wird als erstes desaggregiert und anschließend zu einem Dextrin abgebaut. Die Amylose ist viel beständiger und wird erst angegriffen, wenn die Hauptmenge des ursprünglich vorhandenen Amylopektins verschwunden ist.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Husemann, E. und H. Bartl-Freiburg i. Br., **Über die Größe und Gestalt der Amylosemoleküle.** Vorläufige Mitteilung. (Makromol. Chem. **10**, 183, 1953) (2 S.)

Frühere Messungen ergaben, daß die Polymerisationsgrade der Amyloseacetate und Amylopektinnitrate aus Kartoffelstärke geringer als die der Ausgangssubstanzen sind. Ferner sind die K_m-Konstanten der Amylosederivate unterschiedlich, während sie bei den Amylopektinderivaten übereinstimmen. Kurz beschriebene Acetylierungs- und Alterungsversuche an Amylosen ergaben, daß die frühere Art der Acetylierung mit einem Abbau verbunden ist. Außerdem besitzt die native Amylose gestreckte Moleküle. In Lösung findet eine Kontraktion statt, welche erst bei einem Gehalt von mehr als 2,5 Acetylgruppen pro Glukoserest wieder aufgehoben wird. Die Nitrierung ist nie vollständig durchführbar, und eine erneute Streckung findet deshalb dabei nicht statt. Amylose hat also eine veränderliche Gestalt, und es ist deshalb keine eindeutige Beziehung zwischen seiner Viskositätszahl und Polymerisationsgrad aufstellbar.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

c) Leim, Gelatine und natürliche Klebstoffe

Graßmann, W. und H. Hörmann-Regensburg, **Endgruppenbestimmungen an Kollagen und Gelatine.** (Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. **292**, 24, 1953). (8 S.)

Zur Klärung der Frage, ob das Kollagen eine abgeschlossene Peptidkette von z. B. 216 Aminosäuren darstellt, ob kleinere Ketten vorliegen oder ob endlose

Ketten die gesamte Faser durchziehen, wurde eine Endgruppenbestimmung von Kollagen und in der Absicht, einen Einblick in die Veränderungen des Kollagens während der Gelatineherstellung zu gewinnen, auch von Gelatine durchgeführt.

Die endständigen Aminosäuren am Aminoende wurden nach der DNP-Methode von Sanger und diejenigen am Carboxylende nach der Thiohydantoinmethode von Schlack und Kumpf bestimmt. Da es nach keiner der beiden Methoden gelungen ist, endständige Gruppen im Kollagen nachzuweisen, wird auf endlose Ketten geschlossen. An Gelatine konnten Asparaginsäure, Glutaminsäure, Serin, Glykokoll und Alanin am Aminoende und Glykokoll, Threonin und Alanin am Carboxylende festgestellt werden. Das Auftreten dieser Endgruppen wird mit der Sprengung einzelner Peptidbindungen bei der Überführung von Kollagen in Gelatine erklärt. Von einigen dieser Aminosäuren ist nämlich bekannt, daß Peptidbindungen, an denen sie mit ihrer Aminogruppe beteiligt sind, leichter hydrolytisch gespalten werden als andere, und es wird deshalb angenommen, daß während des derben Vorganges der Gelatineherstellung gerade diese labilen Bindungen bevorzugt angegriffen werden.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Bowes, J. H. und J. A. Moos-London, **Die freien Aminogruppen des Kollagens.** (Nature **168**, 514, 1951). (1 S.)

Zur Bestimmung der endständigen Aminosäuren am Aminoende des Kollagens und der Gelatine wurde die Sangersche Methode verwendet. Es war nicht möglich, ein Dinitrophenylderivat des Kollagens herzustellen. Entweder liegt ein zyklisches Molekül vor, oder es handelt sich um ein sehr großes Molekül mit einem Molekulargewicht größer als $1{,}5 \times 10^6$. In Gelatine wurden Lysin und Hydroxylysin als Endgruppen gefunden. Durch Hitzedenaturierung tritt wahrscheinlich eine Faltung der Ketten ein, da die Anzahl der verfügbaren Aminogruppen abgenommen hat.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

d) Elastomere und Weichmacher

Dillon, R. E., E. B. Bradford und R. D. Andrews-Midland, Mich., Dow Chemical Co., **Plastizieren eines synthetischen Latex.** (Ind. Eng. Chem. **45**, 728, 1953). (7 S.)

Ein in synthetischem Latex (Harz-Öl-Wasser-System) dispergiertes Plastizierungsmittel bildet zuerst eine Emulsion. Wenn das System altert, diffundiert der Plastifikator wahrscheinlich aus den Emulsionstropfen durch die wäßrige Phase und wird dann durch die Polymerteilchen absorbiert. Bei verschiedenen Plastifikatoren ist die Geschwindigkeit verschieden. Manche wirken so schnell auf Polymere ein, daß sofort Filme entstehen, bei anderen dauert die Plastizierung 48 Tage, weil sie langsam vom Polymer absorbiert werden und eine gewisse Alterungszeit brauchen. Die Alterungszeit wird durch Zugabe kleiner Mengen gut quellender, auf das Plastizierungsmittel einwirkender Agenzien oder Lösungen abgekürzt. Sie bringen die Struktur der Polymeren zum Quellen und beschleunigen die Diffusionsgeschwindigkeit. Beim Zentrifugieren plastizierter Latices erhaltene Zahlen beweisen, daß gewisse „Diffusions-Aktivatoren" die Absorptionszeit abkürzen und dadurch eine Filmbildung ohne längere Alterungszeit ermöglichen. Die Diffusion des Wassers kann als stetiger Vorgang angesehen werden, die Diffusion in die Polymerphase ist ein ausgleichender Vorgang.

K. Steiner (Dachau)

Melsheimer, L. A. und W. H. Hoback-Bound Brook, N. Y., American Cyanamid Co., **Die Pigmentierung von Latexfarben.** (Ind. Eng. Chem. **45**, 717, 1953). ($8\frac{1}{2}$ S.)

Die Pigmentierung von Latices, d. h. Harz-Öl-Wasser-Suspensionen von verwickelter Struktur, erfordert die Verwendung alkalibeständiger Farbkörper, die geringe chemische Reaktionsfähigkeit, niedrigen Gehalt an Elektrolyten und neutralen bis alkalischen p_H-Wert aufweisen. Für die meisten Zwecke verdienen die lichtechteren Pigmente den Vorzug. Schlecht dispergierende und zur Ausflockung neigende Pigmente sind ungeeignet und können zur Streifenbildung und uneinheitlicher Oberfläche Veranlassung geben. Die äußere, kontinuierliche Phase besteht im allgemeinen aus einem alkali-dispergierten Kolloid oder anderen oberflächenaktiven Mitteln. Gewisse Anionen benetzen Pigmente namentlich bei Gegenwart von kaseinsaurem Ammonium sehr gut. Wasserhaltige Bindemittel halten die Absorptionswerte niedrig, verteilen am besten die Pigmente und erbringen den besten Färbeeffekt. Kasein ist ein ausgezeichnetes Dispergiermittel für Streckmittel, anorganische Pigmente und organische Toner, namentlich in der wäßrigen Phase. Es scheint auch als Schutzkolloid, Stabilisator und Verdicker zu wirken. Pigmentgemische aus organischen Tonern und weißen oder Streckpigmenten müssen verteilt werden, um anionisch dispergierten Latex vorzutäuschen, und sie müssen mit dem Latex und miteinander verträglich sein. Die dispergierten Filmbildner und Pigmente werden von der wäßrigen Phase aufgenommen, die auch den kolloid verteilten Verdicker enthält. Jegliche Überdosierung bei den einzelnen Arbeitsgängen führt zur Ausflockung, weswegen beim Dispergieren und Zumischen sorgfältig gearbeitet werden muß.

K. Steiner (Dachau)

Jarret, J., **Federn aus Kautschuk unter hydrostatischem Druck.** (Rev. gén. Caoutch. **30**, 338, 1953). ($6\frac{1}{2}$ S.)

Die Zusammendrückbarkeit von Kautschuk ist wie jene der Flüssigkeit erst bei hohen Drücken merklich und für Federkonstruktionen verwertbar. Kautschuk wird zu diesem Zweoke in Behälter ohne jegliche Reibungsflächen, also z. B. ohne Verwendung eines innerhalb eines Zylinders beweglichen Kolbens eingeschlossen. Am geeignetsten ist die Verwendung eines Behälters aus Metall von konstantbleibendem Volumen, der durch eine weite Öffnung mit einem zylindrischen, ebenfalls aus Metall hergestellten Balg veränderlichen Volumens in Verbindung steht. Der Balg besteht aus einer Anzahl Lamellen aus rostfreiem Stahl, die in einen elastischen Mantel ebenfalls aus rostfreiem Stahl eingreifen. Durch diese Anordnung werden die beim Zusammendrücken des Kautschuks auftretenden zentrifugalen Kräfte aufgenommen. Der Balg erhält seine Form durch Einpressen nicht vulkanisierten, mit Ruß und Plastizierungsmitteln versetzten Naturkautschuks, der auch den angeschlossenen Behälter vollständig ausfüllt. Der Balg wird durch eine Hülle gegen Einwirkung von Hitze geschützt. Die Kautschukfüllung wird unter Vermeidung jeglicher Blasenbildung vulkanisiert. Die auf diese Weise hergestellte Pufferfeder speichert Energie nicht nur durch das Zusammendrücken der Kautschukmasse, sondern auch durch die Elastizität des Behälters auf. Bei gleichem hydrostatischen Druck ist die von einer derartigen „Kautschukfeder" aufgespeicherte Energie zwei- bis dreimal so groß als jene einer Feder aus Metall von üblicher Konstruktion. Die beim Zusammendrücken und Entspannen auftretenden Vorgänge werden anhangsweise mathematisch erläutert.

K. Steiner (Dachau)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Le Foll, J., **Subelat, ein neuartiger Spezialzusatzstoff für Kautschuk.** (Rev. gén. Caoutch. **30**, 388, 1953). (5 S.)

Subelat, eine aus Kork durch Extraktion gewonnene wäßrige, 15% Feststoffe enthaltende, braun gefärbte, viskose Emulsion, besteht vorwiegend aus langkettigen Fett- und Oxyfettsäuren und deren Estern. Bei einem p_H 6,7 ist er stark thixotrop. Für die Versuche wurde ein 60—62%iger Latex von indochinesischem Naturkautschuk verwendet. Die Oberflächenspannung von Kautschukmischungen wird durch Subelat nicht wesentlich beeinflußt, die Viskosität etwas erhöht. Als Stabilisator ist Subelat äußerst wirkungsvoll, ebenso als Thermosensibilisierungsmittel in den üblichen Mischungen. Während eine Zugabe von etwa 4% Subelat bei Raumtemperatur auf den Latex stabilisierend wirkt, wird bei 70° binnen 2 Minuten Koagulation herbeigeführt. Subelat erleichtert das Eindringen von Latex in Textilgewebe zwecks Imprägnierung und erhöht das Haftvermögen an porigen Substanzen. Bei vorvulkanisiertem Latex werden ähnliche Ergebnisse erzielt.

K. Steiner (Dachau)

Dillon, J. H.-Princeton, N. J., **Derzeitige Probleme und künftige Entwicklungen auf dem Gebiet der synthetischen Fasern** (Text. Res. J. **23**, 298, 1953). (14 S.)

Nach einer eingehenden Besprechung wirtschaftlicher Gesichtspunkte wird die Bedeutung der Fasereigenschaften sowie der Prüfmethoden behandelt. Die Wichtigkeit periodischer Beanspruchung für die Beurteilung der praktischen Brauchbarkeit wird hervorgehoben, Die Anfärbbarkeit hängt eng mit dem Wasseraufnahmevermögen zusammen. Die Färbung von Fasergemischen wird noch manche Probleme ergeben. Die Erzielung einer wollähnlichen synthetischen Faser wird für unwahrscheinlich gehalten. Auf elektrostatische Einflüsse bei der Anschmutzung (auch Trockenreinigung) wird hingewiesen, ebenso auf statische Aufladung als Ursache des „Klebens" von Frauen(unter)kleidung. Das Problem der Vermeidung elektrostatischer Aufladung sei auch durch waschbeständige antistatische Präparationen, sowie durch Vermischung mit entgegengesetzt geladenen Fasern noch nicht endgültig gelöst. Schwierigkeiten beim Reinigen und Waschen entstehen besonders bei Fasergemischen. Die Bügelbeständigkeit wird von der Art der Fasermischung, sowie von der Webart erheblich beeinflußt. Durch Zumischung von 10% Viskosefaser könne bei unbrennbaren Fasern mit niedrigem Schmelzpunkt genügende Beständigkeit gegen Funken erzielt werden. Der Bedarf an nichtentflammbaren Fasern sei groß. Das Problem der Brennbarkeit spielt auch bei vielen synthetischen Fasern eine große Rolle; auch hier hat die Webart großen Einfluß. Auch bei synthetischen Fasern komme Flusen- und Noppenbildung vor, Orlon verhält sich besonders günstig. Die Dochtwirkung an sich hydrophober Fasern wie z. B. von Dacron, die für Unterkleidung günstig, aber für Oberkleidung bei Regen umso unerwünschter sei, müsse noch durch entsprechende Behandlung der Faseroberfläche beseitigt werden. Die Scheuerbeständigkeit könne weitgehend durch Zumischung geeigneter Faserarten verbessert werden. Das Knittererholungsvermögen von Dacron, Orlon, Dynel und Acrylan komme auch Mischungen mit Wolle sehr zugute. Der „Griff" harrt noch genauer physikalischer Definition. Wasseraufnahmevermögen und Absorptionswärme könnten dabei eine Rolle spielen. Anschließend wird ein Überblick über die Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten, sowie die wirtschaftlichen Aussichten der wichtigsten Chemiefasern gegeben. Auf das japanische „Kuralon" (Faser aus Polyvinylalkohol mit Formaldehyd-Nachbehandlung) wird hingewiesen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Millane, J. J. und S. M. McLaren, **Der Zusammenhang zwischen Volumen und Temperatur von Polystyrol.** (J. Appl. Chem, **2**, 554, 1952) ($2^1/_2$ S.)

Dilatometrische Messungen der thermischen Ausdehnung von Polystyrol im Bereich 50° —120° C führen zu einem streng linearen Zusammenhange zwischen Volumen und Temperatur für den Fall, daß die Probe sich während der Messung im thermischen Gleichgewicht befindet. Die praktische Durchführung der Messung geschieht so, daß man die Probe beginnend bei 120° stufenweise abkühlt und jedesmal die Gleichgewichtseinstellung abwartet (über den Zeitbedarf bis zur Gleichgewichtseinstellung sind keine Angaben gemacht). Diskussion der Ergebnisse.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Toor, H. L. und S. D. Eagleton, **Energieumwandlungen beim Fließen von Hochpolymeren. Anwendungen auf das Spritzgießen.** (J. Appl. Chem. **3**, 354, 1953). (4 S.)

Für ein idealisiertes Spritzgußverfahren wurde die Energiebilanz durchgeführt. Die Analyse des Prozesses zeigt, daß große Temperaturänderungen auftreten können, die die Viskosität erheblich beeinflussen.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Nitsche, R.-Berlin, **Prüfmethodik zur Beurteilung der Kriecherscheinungen organischer Kunststoffe.** (Schweiz. Arch. **19**, 139, 1953). (9 S.)

Bei der Prüfung des Kriechverhaltens ist auf den Ordnungszustand im Prüfkörper Rücksicht zu nehmen, da fast alle Kunststofferzeugnisse eine mehr oder weniger gleichmäßige Unordnung ihrer Bausteine aufweisen. Prüfungen sollen daher in den drei Hauptrichtungen vorgenommen werden. Die chemische Zusammensetzung des Kunststoffs, sowie Menge und Art der Begleitstoffe beeinflussen das Kriechverhalten ebenfalls. Die Versuche sollen bei Zug-, Biege-, Druck- oder Torsionsbeanspruchung durchgeführt werden, wobei besonders der in allen drei Hauptrichtungen ausführbare Druckversuch wertvolle Einblicke in den inhomogenen Aufbau gestattet. Man kommt mit einfachen Prüfgeräten aus, weil die in Frage kommenden Prüfspannungen und die aufzubringenden Lasten klein sind. Durch Vorbehandlung der Prüfkörper soll ein möglichst definierter Ausgangszustand geschaffen werden. Bei den sich meist auf eine Zeitdauer von 1000 Stunden erstreckenden Versuchen soll für äußerste Temperaturkonstanz Sorge getragen werden. Exakte Messung der Formänderungen, am besten durch Messung der Änderung des elektrischen Widerstandes eines mit dem Prüfkörper fest verbundenen Widerstandsdrahts, ist erforderlich. Die Auswertung der Versuchsdaten soll in Form übersichtlicher Diagramme erfolgen, die in mittleren Kriechgeschwindigkeiten für bestimmte Zeiträume angegeben werden. Eine Normung der Prüfverfahren hält der Verfasser noch für verfrüht.

K. Steiner (Dachau)

Schulz, E. F., **Einfluß von Temperatur und Zusammensetzung auf die Rückprallelastizität elastischer Hochpolymerer.** (Modern Plastics, August **1952**, 120) (3 S.)

Die Rückprallelastizität wird definiert als Prozent zurückgewonnener Energie bezogen auf die zur Formänderung aufgewandte Energie und wird gemessen in einem Gerät nach Bashore. Dieses „resiliometer" beruht auf dem Prinzip, daß die zurückgewonnene Energie als Rückspringhöhe eines auf die Probe herabfallenden Gewichtes in Erscheinung tritt. In einem Temperaturbereich zwischen 0° und 170° C werden Messungen an einem weichgemachten Mischpolymerisat (Vinylite VYNW-Typ) mit verschiedenen Weichmachern und Weichmachergehalten durchgeführt. Allen Mischungen gemeinsam ist das Auftreten eines Minimums (bei ca. 10—50° C) mit anschließendem Maximum (zwischen 80 und 110° C) der Rückprallelastizität. Die Lage und Höhe der extremen Werte hängen ab von der Art des Weichmachers. Bei verschiedenen Prozentgehalten eines gleichen Weichmachers bleibt die Höhe der extremen Werte der Rückprallelastizität gleich, nur die Temperaturlage verschiebt sich, und zwar die des Minimums proportional mit dem Weichmachergehalt. Die Analogie des letzteren Befundes mit dem Verhalten der Sprödigkeit von weichgemachten Vinylchloridmischpolymerisaten wird diskutiert.

W. Trautvetter (Troisdorf)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Zahn, H. und H. Wilhelm-Heidelberg, **Die Herstellung mikrobiologisch resistenter Wolle durch chemische Modifizierung. 1. Mitt.** (Melliand Textilber. **34**, 609, 1953) ($62^1/_3$ S.)

Die mikrobiologische Resistenz wird an Hand der Abnahme der Reißfestigkeit in Erde eingegrabener Wollgarne geprüft. Sie kann durch Substitution von Amino- und Phenolgruppen sowie durch Umsetzung mit bifunktionellen Verbindungen erheblich verbessert werden. Es wird vermutet, daß zwischen Bakterienresistenz und Quellfähigkeit ein Zusammenhang besteht, ein Zusammenhang mit der Alkali- und Säure-Löslichkeit scheint nicht zu bestehen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Rath, H. und H. Merk.-Reutlingen-Stuttgart. **Über den Einfluß von Schallwellen auf Faserstoffe.** (Melliand Textilber. **34**, 653, 1953) ($3^1/_3$ S.)

Es wird die Frage behandelt, inwieweit Schallwellen Textilfasern schädigen können. Es wird die einschlägige Literatur ausführlich besprochen. Eigene Versuche der Verff. mit einem Magnetostriktionsschwinger bei den Frequenzen 10, 22, 30, 80 und 175 kHz sowohl mit nativen Fasern wie mit Chemiefasern zeigten, daß bei 10 kHz eine besonders starke Faserschädigung auftritt und daß diese mit der Cavitation zusammenhängt. Demgemäß führt vorherige Entgasung zu einer Verminderung der Schädigung. Die Schädigung besteht in einer Zerlegung von Bündelfasern in Elementarfasern (z. B. bei Hanf, welcher unter dem Elektronenmikroskop Aufteilung in submikroskopische Fibrillen mit einem Durchmesser von weniger als 0,1 μ erkennen läßt; ähnliche Erscheinungen zeigt Jute) sowie in Aufplatzen von Fasern (z. B. bei Baumwolle vermutlich infolge von Lufteinschlüssen im Lumen) und Zerreissung von Einzelfasern. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Zahn, H. und B. Wollemann-Heidelberg, **Über einige S, S'-Alkylenbiscysteine und deren Isolierung aus chemisch modifizierter Wolle.** (Makromol. Chem. **10**, 122, 1553) (14 S.)

Es wurden die homologen S, S'-Alkylenbiscysteine, und zwar vom Äthylenbis- zum Hexamethylenderivat aus Cystein und dem betreffenden Alkylendibromid in alkoholischer Lösung dargestellt. Die Produkte stimmen in ihren Eigenschaften überein mit denjenigen, die man durch salzsaure Hydrolyse reduzierter und alkylenierter Wolle erhält. Die Alkylenierung reduzierter Wolle bewirkt eine beträchtliche Abnahme der Alkalilöslichkeit der Wolle.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Green, R. W. u. K. P. Ang-Singapore, **Die Adsorption von Wasserdampf an Acetylderivate des Kollagens und des Seidenfibroins.** (J. Am. Chem. Soc. **75**, 2733, 1953) ($3^1/_4$ S.)

Kollagen und Seidenfibroin werden mittels Essigsäureanhydrid und Eisessig acetyliert und die Aufnahme von Wasser bei sehr niedrigen Dampfdrucken untersucht, wobei für die Auswertung der Adsorptionsmessungen die Gleichung von Brunauer, Emmet und Teller benutzt wird. Die Menge des in monomolekularer Schicht adsorbierten Wassers wird durch die Acetylierung verringert, jedoch behalten die acetylierten Amino- und Hydroxylgruppen ihr Wasserbindevermögen. Es wird angenommen, daß die Änderung im Betrag der monomolekularen Adsorptionsschicht auf einer Änderung des Adsorptionsvermögens der Polypeptidkette beruht. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Meroer, E. H.-Princeton, N. Y., **Die Heterogenität der Keratinfasern.** (Text. Res. J. **23**, 388, 1953) (10 S.)

Nach Aufbrechen der Disulfidbrücken läßt sich aus der Wollfaser das Keratin entfernen, und man kann andersartige Bestandteile nachweisen: eine dünne auf den Schuppen befindliche Epikutikel, dünne Membranen der Rindenzellen und schwierig zu definierende Partikel innerhalb der Rindenzellen. Diese chemisch resistenten Anteile finden sich jedoch nur in der einen Hälfte des Faserquerschnitts und beweisen seine asymmetrische Struktur. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Quig, J. B.-Wilmington, Del., **Technische Entwicklungen, die zu den heutigen Kunstfasern führten.** (Text. Res. J. **23**, 280, 1953). ($8^1/_2$ S.)

Vf. stellt folgende Bedingungen für makromolekulare Stoffe auf, wenn sie zur Bildung von Fäden geeignet sein sollen: 1) das Molgewicht muß oberhalb 10 000 liegen; 2) das Makromolekül muß fadenförmig, unverzweigt und hinreichend symmetrisch sein und eine gute Orientierung gestatten; 3) das Makromolekül soll durch eingebaute polare Gruppen zur Ausbildung genügend starker zwischenmolekularer Kräfte befähigt sein, um eine einmal erreichte Orientierung auch festhalten zu können. Hiermit wird zugleich auch ein hoher Schmelzpunkt erreicht. Fehlen diese polaren Gruppen, so neigen die Fäden zur Schrumpfung, wenn die Zugbeanspruchung nachläßt. Weitere Faktoren, die das Fadenbildungsvermögen unterstützen, sind Kristallisationsfähigkeit und Steifheit der Makromolekülkette; letztere spielt besonders bei Terylen eine Rolle. Dagegen bringt der Verf. einige der guten Eigenschaften von Nylon: Elastizität, Scheuerbeständigkeit und hohe Zerreiß- bzw. Verstreckarbeit mit der Beweglichkeit der eingebauten paraffinischen Kettenanteile in Zusammenhang. Auf das Schmelzpunktminimum bei Copolymeren mit der Zusammensetzung: 40% Nylon, 60% Perlon wird hingewiesen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Faser- und Fadenzustand

Loeb, L. und L. A. Welo-New Orleans, **Magnetische Anisotropie von Zellulosematerialien.** (Text. Res. J. **23**, 251, 1953). ($6^1/_2$ S.)

Neben der Doppelbrechung und Quellungsanisotropie eignet sich auch die magnetische Anisotropie zur Beschreibung der Orientierung der Fasern bzw. ihrer Makromoleküle. Zweckdienlich ist eine Vorbehandlung der Fasern mit kalter verdünnter Säure. Für Zellulose I und II wird der Zusammenhang zwischen (röntgenographisch ermittelter) Orientierung und magnetischer Anisotropie durch zwei verschiedene Geraden dargestellt. Auch der Betrag des kristallinen Anteils spielt eine Rolle.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Stuart, H. A. und M. Hartmann-Fahnenbrock-Uerdingen und Düsseldorf, **Über die morphologische Struktur bei festen Körpern mit Fadenmolekülen.** (Naturwiss. **40**, 339, 1953). (2 S.)

An Elektronenmikrogrammen von Perlon-Systemen werden Sphärolithe gezeigt, welche nach einem initialen, einigermaßen gerichteten Wachstumsvorgang einen weiteren erkennen lassen, der zu radialfaseriger Struktur führt. Die Kinetik der Bildung soll von den beiden ersten Verfassern in der Kolloid-Z. dargelegt werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Böhringer, H.-Schwarza, **Einfluß der Verstreckung auf die physikalischen Eigenschaften von Perlonseide.** (Melliand Textilber. **34**, 712, 1953) ($1^2/_3$ S.)

Durch Verstreckung steigt das spezifische Gewicht der Perlonfaser an bis auf einen Höchstwert von 1,14. Für die Messung ist nur die Schwebemethode (Toluol: Tetrachlorkohlenstoff ca. 4:1) brauchbar. Lufteinschlüsse befinden sich nicht in den Fasern. Die Abhängigkeit von Titer, Reißfestigkeit, Bruchdehnung und spez. Gesamtarbeitsvermögen von der Verstrekkung bzw. Querschnittsverjüngung und Temperaturgefälle bei der Verstreckung wird besprochen und in Diagrammen dargestellt. Von der Düse aus gerechnet kann auf die 200-fache Länge gestreckt werden, von der Spinnspule aus gerechnet auf die 5-fache.

A. Sippel Freiburg (i. Br.)

Horio, M. und T. Kondo-Kyoto, **Die Kräuselung der Wollfasern.** (Text. Res. J. **23**, 373, 1953) (15 S.)

Mit Hilfe partieller Anfärbung von Faserquerschnitten wird dargetan, daß die Wollfaser asymmetrische (bilaterale) Struktur besitzt. Diese ist die Ursache der Kräuselung. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Susich, G. und W. Zagieboylo-Philadelphia, **Das Verhalten einiger Proteinfasern gegenüber Beanspruchung auf Zug.** (Text. Res. J. **23**, 405, 1953) ($12^1/_2$ S.)

Verff. bestimmen den elastischen und plastischen Anteil der Dehnung einer Reihe von Naturfasern sowie künstlicher Eiweißfasern. Den elastischen Anteil unterteilen sie in unmittelbar wirksame und erst nach einer Erholung auftretende Elastizität. Untersucht werden Schaf- und Angorawolle, Menschenhaar, Naturseide, Kasein- und Vicarafaser. Auf das besondere elastische Verhalten der Wollfaser wird hingewiesen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Segal, L., M. L. Nelson und C. M. Conrad-New-Orleans, **Weitere Studien an Baumwollzellulose mit vermindertem kristallinem Anteil.** (Text. Res. J. **23**, 428, 1953) ($7^1/_2$ S.)

Wasserfreies Äthylamin vermindert den kristallinen Anteil von Baumwollzellulose, ohne den Gittertyp wesentlich zu ändern. Am raschesten verläuft der Vorgang, wenn auf die Faser kein Zug ausgeübt wird. Die Polymerisationsgradabnahme bei der Behandlung ist verhältnismäßig gering, selbst wenn Luft zugegen ist. Die Bestimmung des kristallinen Anteils erfolgt durch Ermittlung des Rückstands nach saurem Abbau. Einen bei schonendem saurem Abbau auftretenden Grenzpolymerisationsgrad sehen die Verfasser als Maß der Kristallitlänge an (DP ~ 150). Durch die Behandlung mit Äthylenamin tritt eine Verkürzung der so ermittelten Kristallitlänge ein. Die röntgenographisch ermittelte Kristallstruktur nach Behandlung mit mercerisierenden Alkalien entspricht stets der Zellulose II.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Zahn, H. und P. Rathgeber-Heidelberg, **Eine chemische Methode zur Bestimmung der Aminogruppen in Polyamiden.** (Melliand Textilber. **34**, 749, 1953) ($3^3/_4$ S.)

Die in der Proteinchemie verwendete Methode der Einführung von Dinitrofluorbenzol in Amine wird auf Nylon bzw. Hexamethylendiamin sowie auf Perlon übertragen. Die entstehende gelbe Verbindung wird kolorimetrisch bestimmt, wobei als Lösungsmittel Propargylalkohol verwendet wird. Die Zuverlässigkeit der Methode wird durch Isolierung der kristallinen Reaktionsprodukte unter Beweis gestellt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Pfaff, W.-Bonn, **Über den Feinbau der Fibrillen aus der Kutikula von Periplaneta americana, L.** (Naturwiss. **40**, 386, 1953). (2 S.)

Elektronenmikroskopisch werden Fibrillen von meist unter 0,5μ Durchmesser und deren Aufspaltung in Mikrofibrillen und dieser in „Mizellen" von < 100 Å nachgewiesen. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Meyer, K. H., A. J. A. van der Wyk, W. Gonon und C. Haselbach-Genf, **Die weitreichende Elastizität von Haarkeratin.** (Transact. Far. Soc. **48**, 669). ($5^1/_2$ S.)

Zur Untersuchung des elastischen Anteils der Dehnung von Keratin wurde der plastische Verformungswiderstand von Haaren aus Pferde- und Elefantenschwänzen durch Quellung verringert und dann in Dehnungs- und Torsionsversuchen die Abhängigkeit der Spannung von Zeit und Temperatur bei konstanter Dehnung gemessen. Es ergab sich eine der Kautschukelastizität entsprechende Charakteristik. Modifikationsänderungen des Keratins liefern keinen Beitrag zum elastischen Verhalten.

Fr. Hock (Gießen)

d) Textilveredlung und Färberei

Nuessle, A. C. und B. B. Kine-Philadelphia, **Acrylharze in der Ausrüstung von Textilien.** (Ind. Eng. Chem. **45**, 1287, 1953). (7 S.)

Die Zusammenhänge zwischen glasigem, kautschukelastischem und plastischem Zustand makromolekularer Stoffe und ihrem Molekulargewicht sowie ihrem chemischen Aufbau werden eingehend besprochen, ebenso

die Unterschiede im mechanischen Verhalten, die sich dadurch ergeben, daß der betreffende Rohstoff entweder in der Form einer wässrigen oder sonstigen Lösung, einer Emulsion oder als Monomeres angewendet wird. Es werden zahlreiche Beispiele besprochen, wie der Griff der Gewebe, ferner das Haftvermögen auf der Faser, sowie der Fasern aneinander, die Wasserdurchlässigkeit von Geweben (bewegliche Wasserbehälter als Textilien), das Rutschen von Vorlegern, durch die Art und Menge des aufgebrachten Polymerisats, Mischung der Makromolekularen, Wahl des Lösungsmittels etc. beeinflußt werden kann, wobei insbesondere Acrylharze betrachtet werden. Es werden eine Reihe von möglichen Erklärungen dafür gegeben, daß Acryl- und Methacrylharze sich speziell für Nylon eignen. A. Sippel (Freiburg/Br.)

Sumner, H. H., T. Vickerstaff und E. Waters-Manchester, **Der Einfluß der Seifen-Nachbehandlung bei Küpenfärbungen.** (J. Soc. Dyers Col. **69**, 181, 1953) (12 S.)

Wenn Zellulosefasern, die mit Küpenfarbstoffen gefärbt sind, mit Seife oder ähnlich wirkenden Stoffen nachbehandelt werden, so tritt eine Farbtonänderung auf. Dieser Vorgang wurde von den Autoren an Hand von gefärbten Filmen aus Hydratzellulose als Modell studiert, und zwar mit verschiedenen Farbstoffen, verschiedenen Netzmitteln bzw. Pufferlösungen und verschiedenen Temperaturen. Die Farbänderungen wurden spektroskopisch und durch Messung des Dichroismus verfolgt. Es wurde gefunden, daß der Effekt durch Kristallisation der Farbstoffe bedingt ist, und zwar nimmt die Größe der Farbstoffkristallite in manchen Fällen elektronenmikroskopisch nachweisbar zu. In einigen Fällen tritt durch die Seifen-Nachbehandlung eine Änderung der Orientierungsrichtung ein, d. h. eine Orientierung parallel zu den Zelluloseketten geht in eine solche senkrecht zu diesen über und umgekehrt. Die Lichtechtheit wird durch den Effekt nicht wesentlich beeinflußt. A. Sippel Freiburg i. Br.)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und Strukturen

Oster, G.-Paris, **Die Wechselwirkung zwischen Farbstoffen und Proteinen.** (J. Chim. Phys. **48**, 217). ($3^1/_4$ S.)

Das Absorptionsspektrum fluoreszierender Farbstoffe wie Uranin, Eosin und Erythrosin wird durch geringe Mengen Serumalbumin nach höheren Wellenlängen verschoben. Die Änderung der Extinktion erlaubt die Bindung dieser Farbstoffe an die Proteine zu messen. Keinen Einfluß auf das Spektrum der Farbstoffe zeigen das native Eialbumin, das Chymotrypsin und das Tabakmosaikvirus, das Laktoglobulin bedingt eine nur geringe Verschiebung. Werden indessen diese Proteine durch Hitze (100° C) denaturiert, so rufen sie eine markante Änderung des Spektrums dieser Farbstoffe hervor. In der Nähe von $p_H 9$ nimmt die Bindung der Farbstoffanionen an die Proteine ab. Da auch die Neutralisation der freien Aminogruppe des Lysins in diesen p_H-Bereich fällt, kann angenommen werden, daß diese Gruppen die Bindung vermitteln, da die van der Waalsschen Kräfte allein diese Erscheinung nicht erklären würden. Enzymatische Abbauprodukte binden keinen Farbstoff. Das denaturierte Eialbumin vermindert in Gegenwart nativen Chymotrypsins zunehmend seinen Einfluß auf das Spektrum der Farbstoffe.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Becker, R. R. und M. A. Stahmann-Wisconsin, **Die Synthese hochmolekularer Lysinpolypeptide.** (J. Amer. Chem. Soc. **74**, 38). ($3^1/_4$ S.)

Die Polymerisation von ε-Carbobenzoxy-α-carboxyl-lysinanhydrid in Dioxan wurde als eine Methode zur Synthese von Lysinpolypeptiden verschiedener Kettenlänge untersucht. Die Kettenlänge von 5 bis 240 Aminosäureresten im Polypeptidmolekül war, wie sich durch die optische Drehung und die Viskosität der Lösungen der Polypeptide nachweisen ließ, abhängig von dem Verhältnis Anhydrid zu Ammoniak, mit Hilfe dessen die Polymerisation in Gang gebracht wurde.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Alberty, R. A. und H. H. Marvin jr.-Madison (Wis.), **Untersuchung über die Wechselwirkung zwischen Eiweiß und Ionen nach der Methode der Schlierenbewegung. Die Vereinigung von Rinderserumalbumin mit Chlorionen.** (J. Amer. Chem. Soc. **73**, 3220). (3 S.)

Die Bindung von Chlorionen an kristallisiertes Rinderserumalbumin in 0,15 molarem Natriumchlorid bei 0° C wurde mit der Methode der Schlierenbewegung bestimmt. Die Methode macht genaue Messungen der Wanderungsgeschwindigkeiten erforderlich und wird unter der Voraussetzung angewandt, daß für dieses System die Theorie der schwachen Elektrolyte und deren Gleichungen gültig sind. Bei p_H 7,0, 5,4 und 3,2 werden acht, neun und 29 Chlorionen von einem Albuminmolekül gebunden, in guter Übereinstimmung mit den Werten, welche mit der Membrangleichgewichtsmethode erhalten wurden. Bei dieser Technik erweist sich als nachteilig, daß große Proteinmengen und sorgfältige Beweglichkeitsmessungen notwendig sind. Apparatefehler können vernachlässigt werden, da alle Bestimmungen in demselben Abschnitt der Tiseliusmeßzelle durchgeführt werden. Die Methode gestattet auch Reaktionen von Proteinen mit anderen Proteinen, Nukleinsäuren oder Polysacchariden zu untersuchen, auf welche die Dialysenmethode nicht anwendbar ist.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Westphal, U.-Fort Knox, Kentucky, **Erniedrigung der Azorubinbindefähigkeit von menschlichem Serum in vitro.** (Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chemie **293**, 141, 1953). (10 S.)

Die Azorubinbindefähigkeit (ABF) des Albumins aus menschlichem Serum ist in Gegenwart von Fettsäuren erniedrigt. Auch im Serum wird die ABF unter dem Einfluß von Fettsäuren herabgesetzt. Die Fettsäureanionen besetzen einen Teil der zur Bindung von Anionen befähigten Zentren auf der Proteinoberfläche, so daß für Azorubin weniger Plätze zur Verfügung stehen. Mit abnehmender Albuminkonzentration weist die spezifische ABF einer Humanalbuminlösung eine geringe Abnahme auf.

Die analog bei der Verdünnung eines normalen menschlichen Serums erhaltene Erniedrigung der spezifischen ABF ist jedoch zu gering, als daß durch sie die Beobachtungen herabgesetzter spezifischer ABF-Werte in pathologischen Seren erklärt werden könnten. Die ABF des Albumins wird durch gleichzeitig in Lösung befindliches, nichtbindendes Protein, z. B. γ-Globulin nicht beeinflußt. Durch Anionen hervorgerufene Veränderungen von Albuminlösungen oder Seren zeigen eine Möglichkeit, das Auftreten verminderter spezifischer ABF-Werte im lebenden Organismus zu erklären.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Wunderly, Ch.-Zürich und F. A. Pezold-Berlin, **Über die Bindung von Fettfarbstoffen an die einzelnen Serumproteinfraktionen.** (Z. ges. exp. Med. **120**, 613, 1953). (14 S.)

Um den Anteil der einzelnen Serumfraktionen an der Bindung lipophiler Farbstoffe (Cibablau, Sudanrot I, Sudanschwarz B) zu messen, wurde die Methode der elektrophoretischen Elution entwickelt. Das Filtrierpapier wird dazu mit der alkoholischen Lösung des Farbstoffes getränkt und zur Papierelektrophorese verwendet. Während der Elektrophorese wird der Filtrierpapierstreifen von der Startlinie aus zunehmend entfärbt, und die Serumfraktionen werden, mit dem Albumin beginnend, angefärbt. Der Farbstoff-Protein-Komplex wird nach der Standardbestimmung eluiert und im Spektralphotometer bei 5950 Å kolorimetriert.

Die Transportkapazität nimmt proportional mit steigender Proteinmenge zu. Sie hängt ferner ab von dem Mengenverhältnis Eiweiß:Farbstoff. Im Vergleich zu Normalseren eluieren Nephroseseren beträchtlich mehr und β_2-Myelomseren weniger Farbstoff pro mg Protein.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Larner, J.-St. Louis, **Die Wirkung von Verzweigungsenzymen auf die äußeren Kettenabschnitte des Glykogens.** (J. Biol. Chem. **202**, 491, 1953). (12 S.)

Der Auf- und Abbau verzweigter Polysaccharide der Glykogen-Amylopektin-Klasse macht drei verschiedene Enzyme erforderlich. Die Phosphorylase katalysiert die Knüpfung und Lösung der 1,4-Bindung, und die Amylo-1,6-glukosidase spaltet die 1,6-gebundenen Glukoseeinheiten an den Verzweigungsstellen ab. Wenn die Ketten durch die Phosphorylasewirkung eine bestimmte kritische Länge erreicht haben, bewirkt die Amylo-(1,4 → 1,6)-transglukosidase die Bindung in 1,6-Stellung von vorher in 1,4-Stellung befindlichen Glukoseeinheiten. Dieser Mechanismus konnte mit radioaktiven Glukoseeinheiten (^{14}C) nachgewiesen werden. Die Verzweigungsenzyme wurden aus Leber, Muskel und Kartoffeln gewonnen. Die Umwandlung von Dextrin in Dextran und die Bildung von Panose (4-α-Isomaltosyl-d-glukose) und höherer homologer Oligosaccharide aus Maltose sind weitere Beispiele von Enzymen, welche die Entstehung von 1,6- aus der 1,4-Bindung durch Transglukosidierung katalysieren.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Bodansky, O.-New York, **Serumphosphohexoseisomerase.** (J. Biol. Chem. **202**, 829, 1953). (12 S.)

Die Phosphohexoseisomerase, welche die reversible Umwandlung von Glukose-6-phosphat in Fruktose-6-phosphat vermittelt, kommt in beträchtlicher Menge im Serum des Menschen, der Katze, Ratte und des Hundes vor. Die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den beiden Hexose-6-phosphorsäureestern durch das Enzym wird bestimmt, die Wirkung der Substrat- und Enzymkonzentration und die Aktivierung und Hemmung der Aktivität durch Metallionen untersucht. Bei Raumtemperatur bleibt die Wirksamkeit einige Stunden, beim Schmelzpunkt des Eises eine Woche erhalten, bei 55° C geht sie vollständig verloren. Zwischen p_H 7 und p_H 8 liegt das Wirkungsoptimum des Fermentes.

Im Serum Krebskranker wurde mit der Zunahme der Aktivität der alkalischen Serumphosphatase auch eine Erhöhung der Wirksamkeit der Serumphosphohexoseisomerase beobachtet.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Ingram, V. M.-New Haven (Connecticut), **Der Nachweis der Peptidendgruppen als Dimethylaminosäuren.** (J. Biol. Chem. **202**, 193, 1953). (9 S.)

Unterwirft man eine Aminosäure oder ein Peptid der reduktiven Kondensation mit Formaldehyd in Gegenwart von Palladium als Katalysator, so entsteht als einzige Verbindung das N,N-dimethylderivat. Durch Hydrolyse des methylierten Peptides wird die Endaminosäure als ihr Dimethylderivat abgespalten, welches von den unveränderten Aminosäuren durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln oder besser durch Papierchromatographie identifiziert werden kann.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Hoffmann, E. G., E. Husemann, R. Lötterle, M. Wiedersheim und W. Hertlein-Freiburg i. Br., **Ueber die Ausscheidung und Speicherung von radioaktiv indizierten Xylanschwefelsäureestern.** (Makromol. Chem. **10**, 107, 1953). ($14^1/_2$ S.)

Xylanschwefelsäureester sind blutgerinnungshemmende Substanzen, deren Wirksamkeit bei verschiedenen Polymerisationsgraden unterschiedlich ist. Die Verff. untersuchen die Ausscheidung und Speicherung von Xylanschwefelsäureestern von verschiedenen Kettenlängen mit Hilfe von S^{35} indizierten Xylanschwefelsäureestern. Leber, Niere und Milz speichern die Ester sehr stark. Ein über drei Wochen gehender Versuch zeigt, daß ein Fünftel der eingegebenen Gesamtaktivität nach dieser Zeit noch in der Leber zu finden war. Eine bestimmte Menge Ester fraktioniert verabreicht wird in höherem Maße gespeichert als bei einmaliger Verabfolgung. Die zur Ausscheidung gelangenden Mengen werden praktisch innerhalb einer Stunde aus dem Organismus entfernt. Höher molekulare Ester werden stärker gespeichert als niedermolekulare. Präparate, deren Polymerisationsgrade sich wie 1:3:11 verhalten, werden im Verhältnis 1:7:85 in der Leber gespeichert. Die notwendige Meßanordnung, die angewandte Methodik, sowie die Auswertung, werden sehr genau beschrieben, da wegen der Weichheit der β-Strahlen und der notwendigen zu erreichenden Empfindlichkeit besondere Anforderungen an das Experiment gestellt werden.

W. Stamm (Frankfurt/M.)

Thiele, H., und G. Andersen-Kiel, **Modellversuch zum Wachstum der Knochensubstanz.** (Naturwiss. **40**, 366, 1953) (1 S.)

Frühere Synthesen bei Darstellung ionotroper Gele (s. Kolloid-Z. **127**, 134; **116**, 1 und früher) werden erweitert auf solche eines Pektinsols, das durch Cu-Ionen ausgerichtet wird; die Ähnlichkeit in der Morphologie mit entkalkten Knochen läßt vielleicht auf Eindiffundieren von Ionen in ein Mizellsol auch beim Kollagen schließen. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Maneoke, G., und E. Otto-Laupenmühlen-Dahlem, **Der Einfluß von Hyaluronidase auf das Membranpotential von Bindegewebsmembranen.** (Z. Naturforsch. **8**^{b}, 285, 1953). (4 S.)

Das ε-Potential der selektiv-permeablen, zwischen Plexiglaszellen gespannten Membranen vom Perikard, der vorderen Rectusscheibe oder lumbodorsaler Fascien (meist Meerschweinchen) ergibt nach Zusatz von Hyaluronidase Schering spontanes Absinken und langsame Näherung an einen niedrigeren Endwert. Besondere Überlegungen und Versuche belegen die Spezifität des Effekts. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Höfler, K. und H. Schindler-Wien, **Vitalfärbbarkeit verschiedener Closterien.** (Protoplasma **42**, 296, 1953). (16 S.)

Die Farbstoffspeicherung ist in der Gattung Closterium artverschieden; bei manchen Arten ist die Zellwand elektroadsorptiv anfärbbar, wie Auswaschversuche mit $CaCl_2$ zeigen, bei andern nicht (vermutet wird die Hinderung durch eine schwerdurchlässige „Cuticula" außerhalb der Wände). Der Grad vitaler Farbstoffaufnahme hängt weitgehend vom Grad vorangegangener Membranspeicherung ab. Die verstärkte Färbung zur Membranspeicherung neigender Arten in Farbbädern mit großenteils Farbionen, weniger Molekeln, wird mit dem steileren Diffusionsgefälle permeierfähiger Molekeln bei vorangegangener Membranspeicherung erklärt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Diannelidis, Th. und K. Umrath-Graz, **Über das elektrische Potential und über den Erregungsvorgang bei dem Myxomyceten Physarum polycephalum.** (Protoplasma **42**, 312, 1953), (12 S.)

Plasmastränge und ruhende Plasmamassen ergeben nach der bisherigen Technik Umraths — 37 mV, kriechendes Plasma auf Agar — 26 mV, auf Glas — 69 mV; Aktionspotentiale von ca. 21 mV und einer Gesamtdauer von etwa 36 s haben die kurze Anstiegszeit von 0,6 s; 20 s nach der Erregung tritt Umkehr der Plasmaströmung oder Stillstand bis 45 s vor Wiederaufnahme ein.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Medizin. Chemie (einschließlich Hygiene)

Havinga, E., V. Lynch, L. Norris und M. Calvin-Berkeley/Calif., **Die Wirkung gewisser biologisch aktiver Substanzen auf Photosynthese und CO_2-Festlegung im Dunkeln.** (Rec. Trav. Chim. **72**, 597, 1953). (15 S.)

Von den hier nur teilweise genannten Antibiotika werden beide Vorgänge durch Dinitrophenol zum Stillstand gebracht und wird die CO_2-Festlegung nicht verändert durch Chloromycetin und Penicillin, auch wenn der CO_2-Metabolismus etwa durch Verringerung der Menge der Apfelsäure beeinflußt wird; Pyrothiamin zeigt auch keinen deutlichen Effekt. Nur das Hydrochlorid des Aureomycin (und ähnlich des Terramycin) hemmt die Dunkelfestlegung des CO_2 in Konzentrationen um 10^{-3} und beschleunigt die Photosynthese auf das 2- bzw. 6-fache in Konzentrationen von $3 \cdot 10^{-5}$ bzw. $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol. und höher; teilweise ist dieser Effekt über das p_H leicht beeinflußbar, teilweise von schwieriger abzuschätzender Erhöhung der Pufferkapazität abhängig. Die papierchromatographische Analyse der gebildeten Produkte ergibt für kurzperiodische Photosynthese bei den meisten Substanzen proportionale Zunahme, doch ruft zugesetztes Aureomycin erhöhte Rohrzuckerzunahme hervor, und Phosphat steigert die Menge des gebildeten Alanin. Wenn auch die extreme Komplexität des Zusammenspiels der Reaktionen die genaue Analyse nahezu unmöglich macht, scheint doch aus beispielsweise der Rohrzuckerzunahme bei Zusatz von Aureo- und Terramycin die Möglichkeit beschleunigender Wirkung durch jene in gewissen Stufen des Gesamtprozesses zu folgen, wobei allerdings die enzymatische Zusammensetzung des Objekts entscheidend wichtig wird. Solche metabolische Funktion der Antibiotika würde für Genetik und Entwicklungstheorie bedeutsam werden.

H. H. Pfeiffer Bremen)

Pezold, F. A. und G. Hinz-Berlin, **Elektrophoretische Untersuchungen der Eiweißkörper im Gewebesaft.** (Klin. Wschr. **31**, 600, 1953). (2 S.)

Die Beschaffenheit der Eiweißkörper aus dem interstitiellen Gewebsraum ist von Interesse für die Aufklärung der Austauschvorgänge im Bereich der terminalen Strombahn. Die Gewinnung des Gewebssaftes wird beschrieben und die generelle Übereinstimmung der elektrophoretisch aufgetrennten Eiweißfraktionen mit denen des Blutserums und des Cantharidenblaseninhaltes nachgewiesen.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

X. Nahrungsmittel (einschließlich Gärungserzeugnisse)

Cowman, E., Cronyn, J. und Lewarne, R. F., **Die Verwendung der Zentrifuge für die Klärung der heißen Würze.** (Brew. Journ. **1953**, 21) (4 S.)

Verfasser beschreiben eine Arbeitsweise, bei der 40% der heißen geklärten Ausschlagwürze von der Oberfläche des Setzbottichs abgehebert und im Plattenkühler gekühlt werden, während die restliche Würze zentrifugiert wird. Hierbei soll eine bessere Gärkellerausbeute, Zeit- und Raumeinsparung und reinere Hefe ohne Beeinträchtigung der Schaum- und Kältestabilität des Bieres resultieren. K. Silbereisen (Berlin)

Gaeng, M. F.. **Die Ultraschallanwendung in der Brauerei.** (Pet. Journ. Brasseur **1953**, 206) (2 S.)

Durch Ultraschallanwendung konnten 10—20% Hopfen eingespart werden. Die höchste Einsparung wurde bei frischen Hopfen erzielt, alte, oxydierte Hopfen ergaben geringere Vorteile. Kesselbruch, Vergärung und Klärung des Bieres werden nicht, dagegen die Schaumhaltigkeit, der ITT.-Wert, sowie die Feinheit der Bittere und das Aroma günstig beeinflußt. Für die Hopfenextraktion durch Ultraschall soll das Temperaturoptimum bei 100°C und das der Beschallungszeit bei 30—60 Minuten liegen. Die Festlegung der günstigsten Schallintensität und Frequenz gilt als noch nicht abgeschlossen. K. Silbereisen (Berlin)

Scriban, R., **Zucker- und Stickstoffsubstanzen des Bieres.** (Pet. Journ. Brasseur 1953, 60) (5 S.)

Chromatogramme von einem Bier wiesen auf das Vorhandensein von Raffinose, Maltose, Saccharose, Galaktose, Glucose, Fructose, Arabinose, Xylose und Ribose hin. Mit Diastase behandeltes Bier zeigte ein fast völliges Verschwinden der dialysierbaren Polysaccharide, Hefe vermag während der Gärung eine Synthese von dialysierbaren Polysacchariden durchzuführen, was einen Einfluß auf die Endvergärung des Bieres hat. Die nicht dialysierbare Stickstoffraktion beeinflußt die kolloide Stabilität des Bieres und die Schaumeigenschaften, sie macht bei einem stabilen Bier etwa 10—20% des Gesamtstickstoffes aus, der keine oder nur eine geringe Fällung mit 5% Trichloressigsäure ergibt. K. Silbereisen (Berlin)

Harreis, F., **Ein Beitrag zur praktischen Bedeutung der schaumzerstörenden Wirkung der Malzfettsubstanz.** (Brauwissenschaft **1953**, 21) (2 S.)

Beim Zentrifugieren der heißen Ausschlagwürze lassen sich mehr oder weniger große Mengen (3,8—94 g bei 1000 kg Malz) Malzfettsubstanz mit enorm schaumzerstörender Wirkung ermitteln. Dieses Fett ist sehr stark an die Treber angelagert und gelangt wahrscheinlich beim Anlaufen der Würze mit feinsten Spelzen- und Treberteilchen durch das Maischefilter in die Würze. Vorsichtiges Schroten des Malzes und Zurückführen des Filteranlaufes oder überhaupt Separieren der Würze kann weitgehend Abhilfe schaffen.

K. Silbereisen (Berlin)

Peters, D.-Hamburg, **Eine Methode zur vergleichenden Bestimmung von Schäumen.** (Angew. Chem. **1952**, 586) (5 S.)

Einleitender kritischer Überblick über den wissenschaftlichen Stand der Kenntnisse über das Entstehen und die Eigenschaften von Schäumen sowie die bisherigen Meßmethoden. Es wird eine eichfähige Zerschäumungsapparatur beschrieben, die in Anlehnung an das Prinzip von Hoffmann und Peter gleichzeitig in 30 Ansätzen das dynamische und statische Schaumvermögen zu messen gestattet. Die Auswertung kann durch Kleinbildaufnahmen vervollständigt werden. An 2 praktischen Beispielen wird die Abhängigkeit des Schaumvermögens von der Konzentration an oberflächenaktiven bzw. schaumhemmenden Stoffen gezeigt. Der Begriff der „Mindestblasengröße", die bei gegebenem Gasdruck für einzelne Lösungen verschieden ist und zur Vermeidung der Vereinigung mehrerer kleiner Blasen an der Flüssigkeitsoberfläche nicht unterschritten werden darf, wird erläutert und diskutiert.

K. Silbereisen (Berlin)

Johnston, J. H. St.-New York. **Die Beendigung der Hauptgärung. Experimentelle Ergebnisse von Flokkungs- und Gärungsversuchen.** (Wallerstein Lab. Communic. **1953**, 39) (31 S.)

Gegenüber Bentonitsuspensionen sind die Hefezellen während der Gärung positiv geladen, gegenüber Gelatine- und Albuminlösungen negativ. Eiweißfreie Hefesuspensionen zeigen bei einem p_H über 3,9 negative Ladung. Die von positiv geladenen Würzeproteinen adsorptiv eingehüllten Hefezellen in der Brauerei können nach Entfernung dieser oberflächenaktiven Eiweißstoffe bei einem tieferen p_H-Wert ausgeflockt werden. Während der Gärung tritt Erhöhung der Oberflächenspannung mit einem Maximum bei Beginn der Flockung ein. Bei geringer Konzentration an Würzekolloiden flockt die Hefe erst beim isoelektrischen Punkt (p_H = ca. 3,8) aus. Die bei der Gärung entstehende Säuremenge beeinflußt die Flockung. Zwischen Flockung der Hefe einerseits und spez. Gewicht der Würze bei der Gärung und Malzbeschaffenheit andererseits konnte keine Beziehung festgestellt werden.

K. Silbereisen (Berlin)

Narziß, L.-Nürnberg, **Die Schaumhaltigkeit des Bieres in der Praxis.** (Brauwelt **1953**, 25) (7 S.)

Nach den Erfahrungen und Versuchen des Verfassers in der Praxis kommt es für eine gute Schaumhaltigkeit des Bieres zunächst auf eine bestimmte Eiweißlösung des Malzes an, die den verschiedenen Gerstenjahrgängen angepaßt sein muß. Die einzelnen Fraktionen bei der Eiweißdifferenzierung nach Lundin müssen in einem bestimmten Verhältnis stehen. Das gilt auch für den Eiweißabbau beim Maischen, dem entsprechend das Maischverfahren angepaßt werden muß. Von entscheidender Bedeutung ist ferner die Temperatur und Dauer der Gärführung, die Art der verwendeten Hefe und die Höhe der Vergärung. An praktischen Beispielen werden Hinweise auf zweckentsprechende Arbeitsverfahren im Laufe des Brauprozesses, sowie auch beim Lagern, Filtrieren und Abfüllen des Bieres gegeben.

K. Silbereisen (Berlin)

Fink, H. und Heilmeier, F.-Köln, **Über das Kühlen und Klären von Bierwürze unter besonderer Berücksichtigung der Hopfenfiltration nach Fehrmann.** (Brauwelt **1953**, 281) (15 S.)

Nach ausführlichem Überblick über die theoretischen und praktischen Gesichtspunkte beim Kühlen, Lüften und Filtrieren der heißen Bierwürze wird das neue Verfahren der Hopfentrubfiltration nach Fehrmann beschrieben, bei dem der Hopfen zerkleinert wird und die Abscheidung von Hopfentreber und Trub in einem Arbeitsgang erfolgt. Es ergab sich durch Vergleichssude eine ca. 10—12%ige Hopfenersparnis und eine Vermeidung von Extraktverlust, wenn die Hopfentreber beim nächsten Sud wieder mit eingemaischt werden. Es sind nach dem Verfahren einwandfreie Qualitätsbiere zu erzielen.

K. Silbereisen (Berlin)

Münder, H.-Köln, **Versuche über den Einfluß der einzelnen Malzanteile auf die Würzen und die daraus hergestellten Biere.** (Brauwissenschaft **1953**, 79) (6 S.)

Von einem normal gelösten Malz wurden nach Sortierung auf dem Pfungstädter Plansichter die verschiedenen Schrot-, Grieß-, Mehl- und Spelzanteile getrennt oder gemischt verbraut. Hierbei resultierten Biere von ganz entgegengesetzten Eigenschaften, was besonders für das aus reinem Mehl und das aus Grobgrieß mit Spelzenzusatz hergestellte Bier zutrifft. Das „Mehlbier" hatte die hellste Farbe, ein außerordentlich niedriges p_H (3,94) und schnitt auch geschmacklich am besten ab. Der Verlust an Eiweiß bei der Gärung war im Verhältnis zum Eiweiß der Ausgangswürze bei allen Bieren praktisch gleich. Die mit dem Leifo-Photometer nephelometrisch gemessenen Werte für die Kältetrübung nach Helm und die Kältebeständigkeit nach Kretschmer und Emslander ergaben eine absolute Kältefestigkeit des nur mit Bitterstoff hergestellten Mehlbieres, während das Zumaischen von Spelzen sowie die Zugabe von Hopfengerbstoff eindeutig die Stabilität des Bieres gegenüber Kälte nachteilig beeinflußt.

K. Silbereisen (Berlin)

Lüers, H.-Rottach-Egern, **Betrachtungen über die Bruchbildung der Hefe.** (Brauwissenschaft **1953**, 49) (4 S.)

Betrachtung über den heutigen Stand des Problems der Bruchbildung oder Flockung der Hefe unter Berücksichtigung der Meßmethodik, Kolloidtheorie der Zelloberflächen, äußeren Ursachen der Bruchbildung, Beziehungen zwischen elektrischer Ladung und Bruchbildung sowie der Bruchbildung als Rassenmerkmal.

K. Silbereisen (Berlin)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Durrum, E. L.-Fort Knox, Kentucky, **Kontinuierliche Elektrophorese und Ionophorese in Filterpapier** (J. Am. Chem. Soc. **73**, 4875, 1951). (5 S., 1 Tafel)

In der von Svensson und Brattsten vorgeschlagenen Anordnung zur kontinuierlichen Elektrophorese wird die Zelle mit Glaspulver durch Filtrierpapier ersetzt. Die zu analysierende Lösung fließt dann an einem senkrecht eingespannten, breiten Filtrierpapierstreifen, an dem ein horizontales elektrisches Feld angelegt wird, herunter. Der Ort jedes Ions ist gegeben durch die Resultierende aus der durch Gravitations- und Kapillarkräfte bedingten Strömungsgeschwindigkeit und der seitlichen Wanderung im elektrischen Feld. Am unteren Rand des Papierstreifens werden Zacken ausgeschnitten, an welchen die einzelnen Fraktionen entnommen werden können. Im allgemeinen ist bei gegebener Strömungsgeschwindigkeit die erreichte Trennung um so vollständiger, je höher die elektrische Feldstärke gewählt wird. Durch die während des Versuches auftretende Erwärmung ist besonders bei empfindlichen Substanzen der Erhöhung der Feldintensität eine Grenze gesetzt. Die Methode wird an Farbstoffen, Aminosäuren und Serumproteinen überprüft.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Graßmann, W. und K. Hannig-Regensburg, **Trennung von Stoffgemischen auf Filtrierpapier durch Ablenkung im elektrischen Feld.** (Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chemie **292**, 32, 1953). (19 S.)

Über ein im Jahre 1949 zum ersten Male beschriebenes Verfahren zur kontinuierlichen Trennung von Stoffgemischen im elektrischen Feld senkrecht zum Schwerefeld wird ausführlich berichtet. Das zu trennende Gemisch fließt quer zu den Kraftlinien eines elektrischen Feldes langsam an einem frei hängenden Filtrierpapierbogen zusammen mit Pufferlösung herab. Elektrisch geladene Teilchen werden je nach dem Vorzeichen ihrer Ladung nach der Anoden- oder Kathodenseite abgelenkt, und zwar um einen Winkel, der durch das Verhältnis zwischen elektrophoretischer Beweglichkeit und Strömungsgeschwindigkeit des Transportmediums gegeben ist.

Die als Gemisch zugeführten Stoffe werden nach dem Durchwandern der Anordnung an verschiedenen, durch Richtung und Geschwindigkeit ihrer elektrophoretischen Bewegung bestimmten Stellen aufgefangen.

Die Brauchbarkeit der Methode wird durch Beispiele über die Auftrennung von Proteinen, Peptiden und Aminosäuren belegt.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Durrum, E. L.-Fort Knox (Kentucky), **Eine mikroelektrophoretische und mikroionophoretische Technik.** (J. Amer. chem. Soc. **72**, 2943, 1950). ($8^3/_4$ S.)

Eine Methode der Papierelektrophorese zur Trennung von Aminosäuren, Peptiden und Proteinen wird beschrieben. Der Filterpapierstreifen wird in der Mitte der Auftragungsstelle für die Untersuchungslösung über einen Glasstab gelegt und seine Enden in die Elektrodengefäße gehängt. Längs des Streifens wird ein elektrisches Feld angelegt. Der Verlauf der Trennungen wird bei Aminosäuren und Peptiden durch Behandlung mit Ninhydrin verfolgt, bei den Proteinen durch Koagulation und Anfärbung mit Bromphenolblau und bei radioaktiven Komponenten durch Autoradiographie.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

XIX. Sonstiges

Staudinger, H.-Freiburg i. Br., **Zur Nomenklatur auf dem Gebiet der Makromoleküle.** (Makromolekulare Chem. **9**, 221, 1953) ($19^1/_2$ S.)

Verf. nimmt Stellung zu den Vorschlägen der Kommission für Makromoleküle der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie und weist dabei auf seine z. Tl. viele Jahre zurückliegenden Anregungen und Bemühungen um eine einheitliche Bezeichnungsweise in der makromolekularen Chemie hin. Der Artikel befaßt sich mit der Differenzierung Moleküle — Makromoleküle, mit der Definition der polymeren Verbindungen (zum Unterschied von den Polymerisationsprodukten), mit der Einteilung der makromolekularen Stoffe und einer Abgrenzung zwischen niedermolekularen und makromolekularen Stoffen. Den Abschluß bildet die kurze Besprechung der kolloiden Lösungen sowie der makromolekularen Stoffe im festen Zustand.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Huggins, M. L.-Rochester N. Y., **Vorschlag über die Nomenklatur auf dem Gebiet der makromolekularen Stoffe.** (Makromolekulare Chem. **9**, 195, 1953) (26 S.)

Diese Nomenklaturvorschläge der Kommission für Makromoleküle der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie stellen eine Diskussionsgrundlage für die Nomenklatur auf dem Gebiet der Chemie und Physik der makromolekularen Stoffe dar, die bei der nächsten Tagung der Kommission eine endgültige Formulierung finden sollen.

Die von Huggins zusammengefaßten Vorschläge befassen sich nicht nur mit der allgemeinen und speziellen Definition und Namengebung makromolekularer Verbindungen sondern auch mit der symbolmäßigen Festlegung von Eigenschaften und physikalischen Begriffen bei der Untersuchung makromolekularer Stoffe (z. B. Viskositätszahl, Molekulargewicht u. a.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Gießen und Marburg/L.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Thermodynamische Grundlagen der physikalischen Chemie

Von Dr. Ing. **Hermann Schunck**, Bonn

VIII, 258 Seiten mit 108 Abb., 1953. Brosch. DM 31,—, geb. DM 33,—

Aus dem Inhalt: Begriffe und Gesetze der Thermodynamik (Phasen, Zustandsvariable und Zustandsgleichung — Die Zustandsgrößen — Arbeit und Wärme bei beliebigen Zustandsänderungen — Die Anwendung der thermodynamischen Gesetze auf chemische Reaktionen) · Anwendungen (Reaktionen zwischen festen und flüssigen Körpern — Reaktionen zwischen Gasen, Homogene Gasreaktionen — Reaktionen von Gasen mit reinen, festen oder flüssigen Körpern — Reaktionen von Gasen mit flüssigen Mischphasen — Reaktionen von nicht dissoziierenden Stoffen in Mischungen und Lösungen — Reaktionen in elektrolytischen Lösungen — Reaktionen zwischen Elektroden und elektrolytischen Lösungen) · Schrifttumsverzeichnis

Diese Untersuchungen vermitteln dem Chemiker und Ingenieur die Fertigkeit, thermodynamische Berechnungen auf Grund der Normalenthalpien und Normalentropien durchzuführen. Um das wertvolle und außerordentlich reichhaltige Material an international gemessenen und bestimmten thermodynamischen Normalwerten für die chemische Forschung und Entwicklung nutzen zu können, ist es notwendig, daß ein viel größerer Kreis von Chemikern und Ingenieuren mit dem von den Normalwerten ausgehenden Berechnungsverfahren bekannt wird, als bisher.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Praktikum der Kolloidchemie als Einführung in die Arbeitsmethoden

Von Prof. Dr. **Heinrich Thiele** (Kiel)

XII, 227 Seiten mit 112 Abb., 1950. Brosch. DM 16,—, geb. DM 18,—

Hauptabschnitte des Buches: Darstellung — Dialyse — Ultrafiltration — Flockung — Sensibilisierung und Schutzwirkung — Peptisation — Auflösung — Emulsionen — Aerosole — Adsorption — Chromatographische Adsorption — Ionenaustausch — Färben und Gerben — Reaktionen an Grenzflächen — Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — Optische Anisotropie — Elektrisches Verhalten — Oberflächenspannung — Oberflächenfilme — Schäume — Flotation — Viskosität — Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Spinnbarkeit, Klebwirkung, Plastizität und Dilatanz — Quellung — Ionotropie — Gele und Gallerten — Reaktionen in Gallerten, Koazervation und Synaerese — Trennung von Dispersoiden — Kolloidanalyse — Leitfähigkeitstitration und Elektrotitration — Mizellarstruktur — Anhang, Namens- und Sachregister

Das vorliegende Buch ist eine ausgezeichnete Anleitung für das Praktikum, das sich besonders für Studierende der Kolloidchemie eignet. Es bietet einen Querschnitt durch das gesamte Arbeitsgebiet der Kolloidchemie, von den bekannten klassischen Versuchen bis zu den modernsten Methoden für Wissenschaft und Technik . . . Der Studierende soll sich nicht nur eine gewisse Sicherheit im Experimentieren aneignen, sondern daneben auch zu selbständigem Denken angeregt werden.
Kautschuk und Gummi

Der Verfasser hat in dem vorliegenden Werk eine Anleitung für das kolloidchemische Praktikum gegeben, die aus dem umfangreichen Gebiet eine große Fülle von Versuchen bringt, die mit einfachen Apparaturen und leicht zu beschaffenden Ausgangsmaterialien gut auszuführen sind. ***Kunststoffe***

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

FILED IN STACKS
DEC 18 1953

Zentralblatt für Arbeitsmedizin und Arbeitsschutz

Herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz e.V., Frankfurt a. M.

Hauptschriftleitung: Ober-Reg. Gew. Med. Rat Dr. **Edwart Mager,** Freiburg i. Br.

Als Sammelorgan für Arbeitsmedizin, Gewerbe- und Sozialhygiene, Arbeitsschutz und Sozialrecht erscheint diese Zeitschrift zweimonatlich im Umfang von 32 Seiten (Format Din A 4). 6 Hefte bilden einen Band. Abonnementspreis pro Band DM 20,—

Aus dem Inhalt der ersten drei Nachkriegsbände:

E. Asang (München): Chronische Chromatschädigung mit Entwicklung eines Lungentumors

V. Berg (Frankfurt-Höchst): Über Diazomethanvergiftungen

J. J. Gomer (Freiburg i. Br.): Über die Toxikologie gewerbemedizinisch wichtiger Ketene

H. Th. Hofmann und *W. Neumann* (Würzburg): Eine Methode zur tierexperimentellen Prüfung chlorierter Naphthaline

E. Holstein (Berlin): Berufliche Seleneinwirkungen

E. Keeser (Hamburg): Über Isopropylalkohol und seine gewerbetoxikologische Beurteilung

H. Petry (Hamm): Zur Toxizität des γ-Hexachlorzyklohexans

Fr. Portheine (Gelsenkirchen): Über den Einfluß von Antabus und Akozol auf den Blutalkoholspiegel

H. Roßmann und *W. Grill* (Ludwigshafen): Zur Toxikologie des Dimethylsulfats

W. Vogel (Würgendorf): Über Hexogen-Vergiftungen beim Menschen

H. G. Zeyer (Hamm): Methoxäthylquecksilberoxalat-Vergiftung

H. Heßling (Münster i. W.): Über ein neues Anreicherungsverfahren für die quantitative spektralanalytische Bestimmung von Kadmium in organischem Material

W. Knop (Wiesbaden): Verpuffungen in Aktivkohle-Adsorbern

K. Begrich (Düren): Zerknall und Schadhaftwerden von Trockenzylindern an Papiermaschinen

F. Dangl, O. Frank nnd *V. Lachnit* (Wien): Bleisaumuntersuchungen im ultravioletten Licht

O. Hettche und *H. Merck* (Hamburg): Prophylaxe von Fluorschäden in der Schweißtechnik

W. Reinl (Düsseldorf): Über Erkrankungen bei der Verarbeitung von Kunststoffen auf der Basis der Polyurethane

G. Klavis (Bielefeld): Gefahren bei der Verwendung von Dimethyl- bzw. Diäthylaminoäthylchlorid

E. Tornow (München): Die heute gebräuchlichen Saatbeizmittel und ihre Gefahren

H. Groetschel (Wiesbaden): Porphyrinbestimmung im Urin von Bleiarbeitern

P. Engelbertz und *E. Babel* (Frankfurt a. M.): Nachweis von Benzidin und seinen Umwandlungsprodukten im Harn und in Organteilen

G. Polemann und *G. John* (Köln): Über die Toxizität des Berylliums und seiner Verbindungen

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT